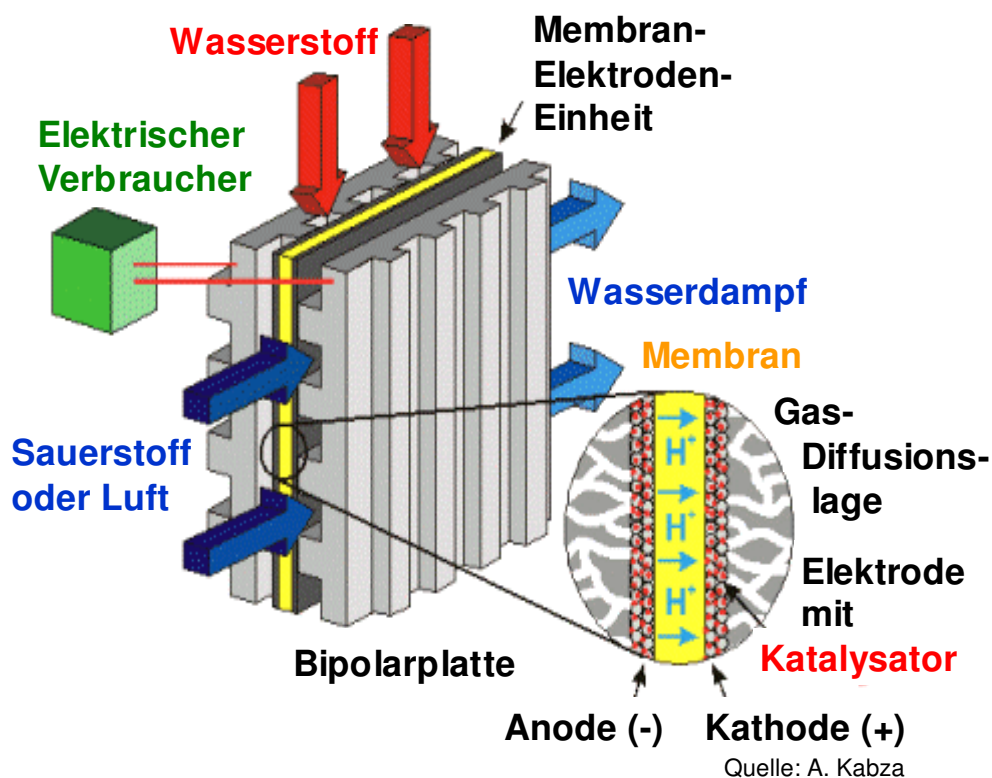


Dreidimensionale dynamische Modellierung und Berechnung von Polymer-Elektrolyt-Membran- Brennstoffzellensystemen



Dissertation

Andreas Vath

Dreidimensionale dynamische Modellierung und Berechnung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellensystemen

Vom Fachbereich 18
Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

Dipl.-Ing. Andreas Vath
geboren in Aschaffenburg

Referent:	Prof. Dr.-Ing. Thomas Hartkopf
Korreferent:	Juniorprof. Dr.-Ing. Christina Roth
Tag der Einreichung:	30.05.2008
Tag der mündlichen Prüfung:	15.12.2008

D 17
Darmstadt 2009

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Regenerative Energien an der Technischen Universität Darmstadt und einem einjährigen Aufenthalt am Institut für Technische Thermodynamik am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart. Teile dieser Arbeit wurden durch die Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg finanziert.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Hartkopf für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die Vermittlung zahlreicher Kontakte zu anderen Forschungseinrichtungen und der Industrie. Hierdurch konnte ich in verschiedenen Projekten im Bereich der Brennstoffzellen Erfahrungen sammeln und mit vielen Experten diskutieren. Weiterhin danke ich Frau Dr.-Ing. Christina Roth (Juniorprofessorin) Leiterin der Brennstoffzellengruppe am Fachbereich Material- und Geowissenschaften der TU-Darmstadt für die Übernahme des Korreferates.

Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. Norbert Nicoloso und Herrn Dipl.-Ing. Matthias Söhn für die vielen inhaltlichen Diskussionen und die Unterstützung während meiner Zeit an der TU-Darmstadt und DLR in Stuttgart. Auch möchte ich mich bei den zahlreichen Studien- und Diplomarbeitern bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich noch bei Herrn Dipl.-Ing. Eckehard Tröster und Dipl.-Ing. Jürgen Wolf sowie allen Mitarbeitern am Fachgebiet Regenerative Energien für die gute Zusammenarbeit und gute Arbeitsatmosphäre bedanken.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über die mehrdimensionale dynamische Modellierung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen. Die aufgebauten Modelle berücksichtigen die verschiedenen Schichten der Brennstoffzelle wie Gasverteiler, Gasdiffusionslage, Katalysatorschicht und Membran mit den jeweiligen physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften. Die Kontrolle der Modellaussagen erfolgte anhand ausführlicher Messreihen, die zeitgleich am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung in Ulm durchgeführt wurden.

Das entwickelte dreidimensionale Modell bildet die wesentlichen Brennstoffzellenvorgänge in der Realität zeitlich mit einer örtlichen Auflösung vom μm bis mm Bereich sehr gut ab und ermöglicht weiterhin eine detaillierte Analyse kritischer Betriebsbedingungen. Abhängig von den eingesetzten Membrantypen ergeben sich z. B. bei unzureichender Befeuchtung unterschiedliche Stromdichteverteilungen in den Zellen, was zu lokaler Überbeanspruchung und Vorschädigung der Membran führt. Das Modell erlaubt auch die Analyse äußerst kritischer Betriebszustände, z.B. eines kurzfristigen Totalausfalls der Befeuchtung, welche bei einer realen Zelle zu irreparablen Schäden führen könnten. Anhand des Modells lassen sich weiterhin die noch vorhandenen Potentiale der möglichen Leistungsdichte- bzw. Wirkungsgraderhöhung der PEMFC bezüglich der Optimierung von Gasdiffusionsschicht, Membran und Katalysator aufzeigen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Einsatz von PEM-Brennstoffzellensystemen in der Kraftwärmekopplung für den Leistungsbereich von 1-5 kW elektrischer Leistung anhand eindimensionaler Modelle zur Strom- und Wärmeversorgung von Wohngebäuden untersucht. Dabei werden die wesentlichen Komponenten wie Brenngasaufbereitung, Befeuchtung, Gaszufuhr, Brennstoffzellenstack, Wärmespeicher, Pumpen, Zusatzbrenner, Wechselrichter und Zusatzaggregate berücksichtigt. Unter Zugrundelegung verschiedener Lastprofile und jahreszeitlicher Anforderungen zeigt sich, dass es mit BZ-BHKWs möglich ist, den Energiebedarf und die Kohlendioxidemissionen gegenüber der konventionellen Versorgung deutlich zu reduzieren. Mit der derzeitigen Einspeisevergütung für die Stromerzeugung aus KWK-Anlagen ergeben sich jedoch wesentlich höhere Kosten für die PEMFC-Systeme gegenüber der konventionellen Energieversorgung.

Abstract

This thesis deals with dynamic and multi-dimensional modelling of Polymer-Electrolyte-Membrane-Fuel-Cells (PEMFC). The developed models include all the different layers of the fuel cell e.g. flow field, gas diffusion layer, catalyst layer and membrane with their particular physical, chemical and electrical characteristics. The simulation results have been verified by detailed measurements performed at the research centre for hydrogen and solar energy in Ulm (ZSW Ulm).

The developed three dimensional model describes the time- and spatial-dependent charge and mass transport in a fuel cell. Additionally, this model allows the analysis of critical operating conditions. For example, the current density distribution for different membranes is shown during insufficient humidification which results in local overstraining and degradation. The model also allows to analyse extreme critical operating conditions, e.g. short time breakdown of the humidification. Furthermore, the model shows the available potential of improvement opportunities in power density and efficiency of PEMFC due to optimisation of the gas diffusion layer, the catalyst and membrane.

In the second part of the work the application of PEMFC systems for combined heat and power units is described by one-dimensional models for an electrical power range between 1 kW and 5 kW. This model contains the necessary components, e.g. gas processing, humidification, gas supply, fuel cell stack, heat storage, pumps, auxiliary burner, power inverter und additional aggregates. As a main result, it is possible to distinctly reduce the energy demand and the carbon dioxide exhaust for different load profiles. Today the costs for fuel cell systems are considerably higher than that of the conventional electrical energy supply.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Aufgabenstellung und Vorgehensweise	2
2	Brennstoffzellensysteme	3
2.1	Aufbau und Funktionsweise	4
2.2	Brennstoffzellensysteme in der Anwendung	7
2.2.1	Stationär	7
2.2.2	Portabel	8
2.2.3	Mobil	9
2.3	Literaturübersicht der Modelle	9
2.3.1	Stationäre Modelle	9
2.3.2	Dynamische Modelle	10
2.4	Vergleich des entwickelten Modells mit bekannten Modellen	11
3	Dreidimensionales Stackmodell	13
3.1	Stackmodell	13
3.2	Gasverteiler	14
3.3	Die Gasdiffusionsschicht	16
3.4	Membranmodell	21
3.4.1	Wassertransport	21
3.4.2	Aufnahme und Abgabe von Wasser	24
3.4.3	Gasdiffusion durch die Membran	25
3.5	Membrantypen	27
3.6	Katalysatorschicht	28
3.7	Spannungsberechnung	29
3.8	Parameteroptimierung	33
4	Validierung der Stackmodelle	35
4.1	Modellparameter	35
4.1.1	Stack	35
4.1.2	Gasverteiler	35
4.1.3	Gasdiffusionslage	36
4.1.4	Membran-Elektroden-Einheit	36
4.2	Messaufbau und Durchführung der Messung	36

4.3	Vergleich von Simulation und Messung	37
4.3.1	Unterschiedliche Temperaturen	37
4.3.2	Variation der Befeuchtung	42
5	Einfluss von Betriebsbedingungen und Materialparameter auf das Zellverhalten	45
5.1	Einfluss der Befeuchtung auf das stationäre Betriebsverhalten	45
5.1.1	Stromdichteverteilung bei optimaler Befeuchtung	47
5.1.2	Stromdichteverteilung bei zu geringer Befeuchtung	47
5.2	Einfluss der Stöchiometrie	51
5.3	Variation der Drücke	53
5.3.1	Relative Feuchte der zugeführten Gase von 40%	54
5.3.2	Relative Feuchte der Anode von 0 % und der Kathode von 40%	60
5.3.3	Relative Feuchte der Anode von 40 % und der Kathode von 0%	62
5.4	Unterschiedliche Drücke auf Anoden und Kathodenseite	62
5.5	Einfluss der Zellparameter auf den Stack	65
5.5.1	Membrandicke	65
5.5.2	Elektrodenverluste	67
5.5.3	Gasdiffusionsschicht	69
5.5.4	Gasverteiler	71
5.5.5	Verschiedene Gasverteiler bei reduzierter Befeuchtung	74
5.6	Extreme Belastungen	77
5.6.1	Temperaturerhöhung bei ausreichender Befeuchtung	77
5.6.2	Betrieb mit geringer Befeuchtung bei hohen Temperaturen	79
6	Dynamisches Verhalten bei verschiedenen Betriebsbedingungen	83
6.1	Verhalten bei einem Stromsprung mit geringer Befeuchtung	83
6.1.1	Partialdrücke im Gasverteiler	84
6.1.2	Partialdrücke in der Gasdiffusionsschicht	86
6.1.3	Wassergehalt der Membran	88
6.1.4	Stromverteilung in der Zelle	91
6.2	Einfluss von Temperaturunterschieden im Stack	92
6.3	Ausfall der Befeuchtung	98
6.4	Überblick der Ergebnisse für das Stackverhalten	105

7	BHKW- Systeme	107
7.1	Aufbau des Brennstoffzellen-BHKW Modells	108
7.1.1	Stack	109
7.1.2	Reformer	110
7.1.3	Luftzufuhr	111
7.1.4	Wärmespeicher	112
7.1.5	Zusatzbrenner und elektrische Nachheizung	113
7.1.6	Wechselrichter	113
7.1.7	Zusatzkomponenten	114
7.2	Betriebsweisen	114
7.3	Versorgungsszenarien	115
7.4	Simulationsergebnisse des BZ-Systems	117
7.4.1	Elektrischer Wirkungsgrad	117
7.4.2	Temperatur- und Leistungsverlauf an einem Wintertag	118
7.4.3	Temperatur und Leistungsverlauf an einem Sommertag	120
7.4.4	Temperatur und Leistungsverlauf an einem Übergangstag	123
8	Wirtschaftlichkeitsanalyse, Energiebilanz und CO₂- Emissionen	125
8.1	Randbedingungen der Wirtschaftlichkeitsberechnung	125
8.1.1	Kapitalwertmethode	126
8.1.2	Einspeisevergütung für KWK-Anlagen	126
8.1.3	Entwicklung der Primärenergieträge und der Strombezugskosten	127
8.1.4	Energie- und Kohlendioxid-Bilanz	128
8.2	Konventionelle Wärme- und Stromversorgung	128
8.3	Brennstoffzellensystem mit Zusatzbrenner	129
8.4	Motor-BHKW im Erdgasbetrieb	130
8.5	BHKW mit elektrischer Nachheizung	131
8.6	Vergleich der Ergebnisse	131
8.6.1	BHKWs mit Zusatzbrenner	132
8.6.2	BHKWs mit elektrischer Nachheizung	136
8.7	Einflussfaktoren	139
8.7.1	Einspeisevergütung	139
8.7.2	Systemkosten	141
8.7.3	Energiekosten	141
9	Zusammenfassung	145
10	Literaturverzeichnis	147
11	Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen	153

1 Einleitung

1.1 Motivation

Der steigende Ausstoß an Treibhausgasen insbesondere von Kohlendioxid (CO_2) und die daraus resultierende Klimaerwärmung sowie die Verknappung fossiler Ressourcen stellen uns vor große Herausforderungen im Bereich der Erzeugung und rationellen Umwandlung von Energie. So sind zum einen die Steigerung der kohlendioxidfreien, insbesondere regenerativen Energieerzeugung, und zum anderen die rationelle Verwendung von Energie dringend notwendig, um der Klimaerwärmung entgegenzuwirken.

Bei der konventionellen Stromerzeugung in Großkraftwerken wird ein Großteil der Wärme ungenutzt an die Umgebung abgegeben, da es bisher nicht wirtschaftlich ist, diese Wärmeenergie über große Entfernungen zu den Verbrauchern zu transportieren. Eine mögliche Lösung für die Nutzung der Abwärme ist die Dezentralisierung der elektrischen Energieerzeugung bei gleichzeitiger Nutzung von Strom und Wärme. Dies könnte mit verschiedenen Systemen im Bereich der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) erfolgen und somit könnten erhebliche Mengen an Energie und damit auch CO_2 eingespart werden.

Die meist verwendeten KWK-Systeme sind zur Zeit Blockheizkraftwerke (BHKW), die mit Hilfe eines Verbrennungsmotors die chemische Energie zunächst in mechanische und dann mit einem Generator in elektrische Energie wandeln. Die anfallende Wärme wird dabei genutzt, um einen angeschlossenen Gewerbe-, Industriebetrieb oder ein Gebäude zu versorgen. Will man die chemische Energie direkt in elektrische umwandeln, kann das mit Hilfe der Brennstoffzellentechnologie erfolgen. Die Vorteile liegen hierbei in dem höheren elektrischen Wirkungsgrad, der je nach Brennstoffzellentyp zwischen 40 % und 70 % liegen kann. Darüber hinaus entstehen keine Partikelemissionen, weniger Stickoxide und andere schädliche Verbindungen. Der Einsatz von Brennstoffzellensystemen ist nicht nur auf stationäre Anwendungen beschränkt. Viele Firmen entwickeln bereits verschiedene Systeme für mobile und portable Anwendungen.

Die Gründe, weshalb sich Brennstoffzellensysteme noch nicht durchgesetzt haben, liegen zum einen an den hohen Kosten und zum anderen an ihrer unzureichenden Lebensdauer. Mit Hilfe detaillierter Berechnungen und Modellen ist es möglich, die Betriebsbedingungen des Stacks und des BZ-Systems optimal für jeden Betriebspunkt einzustellen, um die Lebensdauer zu erhöhen und damit schneller eine wirtschaftliche Betriebsweise zu erreichen.

1.2 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

Die Bestimmung der optimalen Betriebsparameter für den dynamischen Betrieb von Brennstoffzellen (BZ) kann nur erfolgen, wenn alle Vorgänge in dem Brennstoffzellenstack genau bekannt sind. Daher wird in dieser Arbeit ein orts aufgelöstes dreidimensionales dynamisches Brennstoffzellenmodell entwickelt, das diese Vorgänge sowohl elektrochemisch als auch stofftransportabhängig hinreichend genau nachbildet. Der Brennstoffzellenstack wird dabei dreidimensional orts aufgelöst in den Raumrichtungen x, y, z diskretisiert. Die Eigenschaften der verschiedenen Komponenten der Einzelzellen wie Bipolarplatte mit integriertem Gasverteiler, Gasdiffusionslage, und Katalysatorschicht auf der Anoden- und Kathodenseite und die Membran können dann exakt beschrieben werden. Hierzu wird die Simulationssoftware Matlab/Simulink verwendet, die insbesondere für die Berechnung dynamischer Zustandsänderungen sehr gut geeignet ist. Die Überprüfung und Validierung des Modells erfolgt mit Messungen, die an unterschiedlichen Brennstoffzellenstacks durchgeführt werden. Mit diesem Modell ist es möglich, sehr viele unzugängliche Parameter wie Partialdrücke der verwendeten Gase, Wassergehalt in den einzelnen Schichten, Stromdichteverteilung, usw. in der Zelle bzw. dem Stack orts aufgelöst und dynamisch unter verschiedenen insbesondere kritischen Bedingung zu untersuchen.

Ausgehend von den Ergebnissen der Modellberechnungen werden verschiedene Brennstoffzellensysteme für den stationären Einsatz betrachtet. Dabei wird je nach zu versorgendem Gebäudetyp die Leistung des Brennstoffzellensystems inklusive Zusatzbrenner (konventioneller Öl- oder Gaskessel) für die Abdeckung der Spitzenleistung angepasst. Um die Lastspitzen bei der Wärmeanforderung des Gebäudes zu glätten, wird zusätzlich ein Wärmespeicher in das System integriert. Weitere Komponenten des BZ-Systems und verschiedene Regelstrategien, wie strom- und wärmegeführter Betrieb, werden in den Berechnungen für den Energiebedarf, die CO_2 -Emissionen und die Wirtschaftlichkeit berücksichtigt. Teile dieser Arbeit wurden durch das Forschungsprojekt „Modellierung und Weiterentwicklung von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen im Leistungsbereich 2 kW_e “ von der Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg gefördert.

2 Brennstoffzellensysteme

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde 1839 von Sir William Grove entdeckt. Aufgrund des hohen theoretischen Wirkungsgrades im Vergleich zum Carnot-Wirkungsgrad von Verbrennungskraftmaschinen wird diesem Verfahren seit einigen Jahren in der Energiewandlung zunehmend Beachtung geschenkt. Während in der Raumfahrt der Einsatz der BZ schon zum Alltag gehört, versucht man nun die BZ für dezentrale Energieversorgungssysteme (Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerke) sowie für portable und mobile Anwendungen zu nutzen.

Die heute vorrangig eingesetzten Brennstoffzellentypen unterscheiden sich hauptsächlich in der Betriebstemperatur, dem Elektrolyten und dem verwendeten Brennstoff (siehe Tabelle 2.1). Während die alkalische Brennstoffzelle (AFC) zur Zeit fast ausschließlich in der Raumfahrt eingesetzt wird, findet die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC) ihre Anwendung in stationären Blockheizkraftwerken (BHKW) im Leistungsbereich von ca. 100 kW bis mehreren MW. Der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und der Festoxid-Brennstoffzelle mit (SOFC) kann aufgrund des hohen Temperaturniveaus der Abwärme eine Dampf- oder Gasturbine nachgeschaltet werden, um zusätzlich den elektrischen Wirkungsgrad zu erhöhen. Die Reformierung von Erdgas zu Wasserstoff und Kohlendioxid kann bei der SOFC und der MCFC intern erfolgen. Zudem sind diese Brennstoffzellentypen tolerant gegenüber Kohlenmonoxid als Katalysatortgift.

Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC, PEMBZ) wird sowohl in Blockheizkraftwerken als auch in der Automobilindustrie und in portablen Anwendungen eingesetzt. Die Forschungsarbeiten im mobilen und portablen Bereich beschäftigen sich mit der Lebensdauererhöhung, der Kostenreduzierung und dem noch ungelösten Problem der ausreichenden Speichermöglichkeiten für Wasserstoff. Für die Anwendung der PEMFC als BHKW im Bereich der Wärme- und Stromversorgung von Wohngebäuden ist anzunehmen, dass das wasserstoffreiche Gas mit Hilfe eines Reformers aus Erdgas hergestellt wird, da für Erdgas bereits ein dichtes Leitungsnetz existiert. Zudem wird man die Brennstoffzelle aus Wirtschaftlichkeitsgründen nicht auf den maximalen Wärmebedarf des Gebäudes auslegen, sondern die Leistungsspitzen mit Hilfe eines Zusatzbrenners oder einer elektrischen Nachheizung abdecken.

Tabelle 2.1: Brennstoffzellentypen [Rat05]

Brennstoffzellentyp	Arbeits-temperatur	Brennstoff	Einsatzbereiche	Anlagen-wirkungsgrad elektrisch
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	60 -80°C	Reinst-wasserstoff	Raumfahrt, Sonderanwendungen	ca. 60 %
Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)	5 – 95°C	Wasserstoff, Erdgas, Methanol	BHKW , Kfz-Antriebe, Kleinstanwendungen	40 – 50 %
Phosphorsäure Brennstoffzelle (PAFC)	170 – 200°C	Wasserstoff, Erdgas, Sondergase	BHKW	40 – 45 %
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC)	650°C	Wasserstoff, Erdgas, Sondergase	BHKW, Kraftwerke	55 – 60 %
Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)	900 – 1000°C	Wasserstoff, Erdgas, Sondergase	BHKW, Kraftwerke	60 – 70 %

2.1 Aufbau und Funktionsweise

Das Prinzip der Brennstoffzelle basiert auf der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie mittels einer elektrochemischen Reaktion. Eine Brennstoffzelle besteht allgemein aus zwei Elektroden (Anode und Kathode) mit einem dazwischen befindlichen Elektrolyten. Die Anode wird mit einem Brennstoff (z.B. Wasserstoff), die Kathode mit dem Oxidanten (Sauerstoff) versorgt. Die Reaktionspartner treten dabei jedoch nicht direkt in Berührung, sondern sind durch den Elektrolyten voneinander getrennt. Der Brennstoff wird an der Anode oxidiert (Elektronenabgabe), an der Kathode findet die Reduktion (Elektronenaufnahme) des Oxidanten statt. Die Reaktion an der Kathode tritt jedoch erst ein, wenn diese mit der Anode elektrisch leitend verbunden wird. Von der Anode zur Kathode fließt dann über den äußeren Leiter ein Elektronenstrom (äußerer Strom), der Arbeit verrichten kann. Der korrespondierende Ladungstransport in der Brennstoffzelle erfolgt über einen Ionenstrom (innerer Strom) durch den Elektrolyten. Stoff- und damit auch Energieumsatz lassen sich über den Massenstrom der Reaktanden und/oder die elektrische Belastung beeinflussen. Die Funktionsweise verschiedener Brennstoffzellentypen ist in Bild 2.1 dargestellt. Je nach Brennstoffzellentyp wandern verschiedene Ionen durch den Elektrolyten. Bei der AFC, MCFC und SOFC wandern die negativ geladenen Ionen von der Kathode zu Anode durch den Elektrolyten. Dieser hat je nach Anwendung unterschiedliche

Eigenschaften und ist nur für die an der Reaktion beteiligten Ionen leitend. Bei der PEMFC und der phosphorsauren BZ ist der Elektrolyt protonenleitfähig.

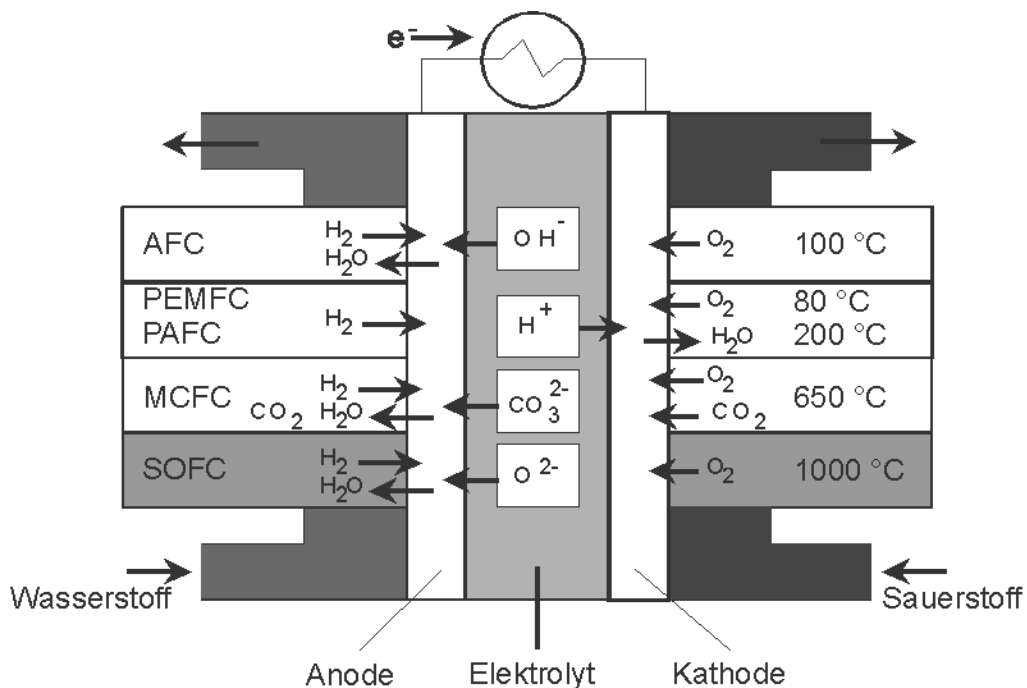


Bild 2.1: Funktionsweise der verschiedenen Brennstoffzellentypen

Bei der Brennstoffzelle setzt sich der elektrochemische Prozess aus zwei Teilreaktionen an den jeweiligen Elektroden zusammen. Da der Prozess einer Verbrennungsreaktion entspricht, aber keine Verbrennung im eigentlichen Sinne ist (er verläuft katalytisch und kontrolliert), bezeichnet man ihn auch als „kalte Verbrennung“. Grundsätzlich handelt es sich bei der Energieumwandlung mit der BZ um eine Redoxreaktion, wobei die Teilreaktionen räumlich voneinander getrennt ablaufen.

Bei der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (Bild 2.2), die in dieser Arbeit genauer untersucht wird, besteht die Membran aus einem ionenleitenden Polymer, das zwei Funktionen übernimmt. Zum einen trennt die Membran die beiden an der Reaktion beteiligten Stoffe und zum anderen dient sie als Wasserstoffionenleiter und gewährleistet den Durchgang von Wasserstoffionen von der Anoden- zur Kathodenseite. Auf beiden Seiten der Membran ist eine Elektrodenschicht aufgebracht, in der die Reaktion stattfindet. Sie besteht in der Regel aus porösem Kohlenstoff, der mit kleinsten Platinpartikeln versetzt ist. Die Gasdiffusionslagen sind ein weiterer wichtiger Baustein jedes Zellentyps. Sie versorgen die Katalysatorschicht mit den benötigten Gasen. Mit Hilfe der Bipolarplatten erfolgt die flächige Gasversorgung der Zelle und die Pressung der Gasdiffusionslagen auf die Elektroden. Mehrere Einzelzellen bilden zusammen den Brennstoffzellenstack, bei dem die Zellen elektrisch in Reihe geschaltet sind und die Gaszufuhr für die Zellen meist parallel erfolgt.

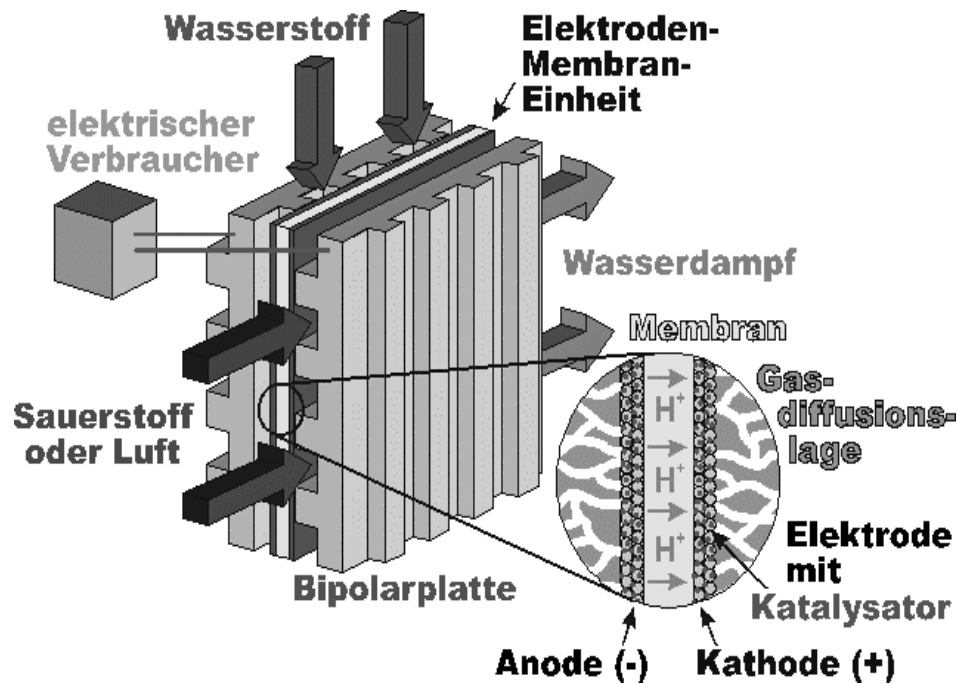


Bild 2.2: Funktionsweise der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (A. Kabza)

Chemische Reaktion der PEM-Brennstoffzelle

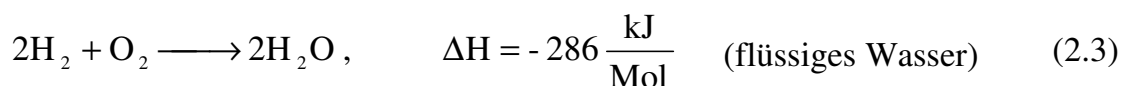
Bei der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle oxidiert anodenseitig Wasserstoff zu zwei Wasserstoffionen und zwei Elektronen:



Die Wasserstoffionen werden von der Elektrolytmembran durchgelassen, während die Elektronen über einen elektrischen Verbraucher zur Kathode gelangen und auf ihrem Weg Arbeit verrichten. An der Kathode reagieren die Wasserstoffionen mit den Elektronen und Sauerstoff zu Wasser:



Somit ergibt sich als Gesamtreaktion:



2.2 Brennstoffzellensysteme in der Anwendung

Die unterschiedlichen BZ-Systeme werden bezüglich ihrer Einsatzgebiete in drei Bereiche unterteilt. Die stationären Systeme werden in der dezentralen Energieversorgung sowie in der Wärmebereitstellung für den Gebäudebereich eingesetzt. Bei der portablen Anwendung ist das Ziel eine Verlängerung der Betriebsdauer und dem schnellen Austausch des Energiespeichers, beispielsweise bei Handys, Laptops und vielen anderen Einsatzmöglichkeiten. Der Einsatz der BZ im Transport- und Verkehrsbereich kann die lokalen Emissionen reduzieren und je nach Herstellung des Energieträgers auch die globalen Emissionen und damit ebenfalls einen Beitrag zur CO₂-Reduzierung leisten.

2.2.1 Stationär

In den dezentralen Anwendungen kann durch die kombinierte Nutzung von Strom und Wärme der eingesetzte Brennstoff effizienter genutzt werden als bei der konventionellen Versorgung. Bei dieser wird der Strom in Großkraftwerken erzeugt und die anfallende Abwärme meist ungenutzt an die Umgebung abgegeben. Daher entwickeln viele Heizungshersteller wie Vaillant (Bild 2.3), Viessmann, Buderus verschiedene dezentrale Systeme mit Kraft-Wärme-Kopplung. Mit Hilfe eines Reformers wird aus Erdgas ein wasserstoffreiches Gas erzeugt und dieses der Brennstoffzelle zugeführt. Um die Reaktionszentren ausreichend mit Brenngas versorgen zu können, muss dessen Zufuhr für den Stack geringfügig höher sein als der tatsächlich umgesetzte Wasserstoff. Der in der BZ nicht genutzte Wasserstoff wird zur Beheizung



Bild 2.3: Brennstoffzellenheizgerät von Vaillant

des Reformers verwendet, da die Erdgasreformierung eine endotherme Reaktion darstellt. Reicht das zurückgeführte Brenngas nicht aus, um den Reformer auf der gewünschten Temperatur zu halten, dann wird zusätzlich Erdgas verbrannt. Der im Stack erzeugte Gleichstrom wird mittels eines Wechselrichters in eine netzfrequente Wechselspannung umgewandelt, um den Eigenbedarf des BZ-Systems sowie den Strom- und Wärmebedarf des zu versorgenden Gebäudes zu decken. Die überschüssige elektrische Energie wird in das öffentliche Netz eingespeist und kann nach dem Kraftwärmekopplungsgesetz vergütet werden.

Die während der Reaktion entstehende Wärme wird verwendet, um den Wärmebedarf des zu versorgenden Gebäudes zu decken. Da die Leistung des Brennstoffzellensystems nicht

auf die maximale Wärmelast ausgelegt ist, dient zur Glättung des Bedarfs ein Wärmespeicher. Zur Deckung der Wärmelastspitzen ist in diesen Systemen meist ein mit Erdgas befeuerter Zusatzbrenner installiert. Die Wirtschaftlichkeit von KWK-Systemen bei konstanter Strom und Wärmeanforderung wurden in [Bec06] und für verschiedene Industriebetriebe in [San04] berechnet. Aufgrund des hohen Potentials der Energie- und Kohlendioxideinsparung für Wohngebäude werden diese in Kapitel 7 und 8 detailliert untersucht.

In der dezentralen Energieversorgung werden zur Zeit bevorzugt Hochtemperaturbrennstoffzellen für den industriellen Betrieb eingesetzt. Die Brennstoffzellenkraftwerke, die bei Temperaturen von über 600 °C arbeiten, können Nutzwärme auf einem Temperaturniveau von 400 °C bereitstellen. Diese Wärme kann entweder an einen angeschlossenen Industriebetrieb als Prozessdampf abgegeben werden oder mit einer nachgeschalteten Dampfturbine zusätzlich elektrische Energie erzeugen. Dadurch erreichen diese Kraftwerke höhere elektrische Wirkungsgrade als konventionelle Anlagen. Anschließend kann die Abwärme zur Beheizung des Industriebetriebes genutzt oder einem Nah- bzw. Fernwärmenetz zugeführt werden.

2.2.2 Portabel

Bei portablen Systemen besteht derzeit neben den ungelösten technischen Anforderungen an BZ-Systeme das Problem der Energiespeicherung. Bei der gasförmigen Speicherung des Wasserstoffs ist die Energiedichte sehr gering und in flüssiger Form sehr aufwändig. Ein möglicher Ausweg sind sogenannte Metallhydridspeicher, bei denen der Wasserstoff beim Aufladen adsorbiert wird und beim Entladen wieder gasförmig vorliegt. Diese Speicher besitzen eine hohe volumetrische Energiedichte, aber aufgrund der verwendeten Metalllegierungen nur eine geringe gravimetrische Energiedichte.

Die Direktmethanol-Brennstoffzelle wird in verschiedenen portablen Anwendungen bevorzugt, da hier der Energiespeicher Methanol in flüssiger Form mit einer sehr hohen Energiedichte verwendet werden kann. In Bild 2.4 ist ein DMFC-System mit einer elektrischen Leistung von 50 W dargestellt. Das von der Firma Smart Fuel Cell entwickelte System soll im Campingbereich oder zur netzunabhängigen Stromversorgung bei kleinen Leistungen eingesetzt werden. Das System kann mit einem fünf Liter Methanoltank etwa 72 Stunden betrieben werden. Da einige Verbraucher kurzzeitig mehr Leistung benötigen, ist dieses DMFC-



Bild 2.4: Unabhängige Stromversorgung

System kann mit einem fünf Liter Methanoltank etwa 72 Stunden betrieben werden. Da einige Verbraucher kurzzeitig mehr Leistung benötigen, ist dieses DMFC-

System für den parallelen Betrieb an einem 12 V Akku ausgelegt. Dadurch können angeforderte Leistungsspitzen geglättet werden.

2.2.3 Mobil

Im mobilen Bereich werden insbesondere von verschiedenen Automobilherstellern Brennstoffzellenfahrzeuge entwickelt. Neben den hohen Kosten des Brennstoffzellensystems stellt auch die Wasserstoffspeicherung an Bord ein noch nicht gelöstes Problem dar. In einigen Prototypen von General Motors wird der Wasserstoff in flüssiger Form zur Versorgung der Brennstoffzelle mitgeführt. Daimler setzt bei der A-Klasse auf Druckwas-

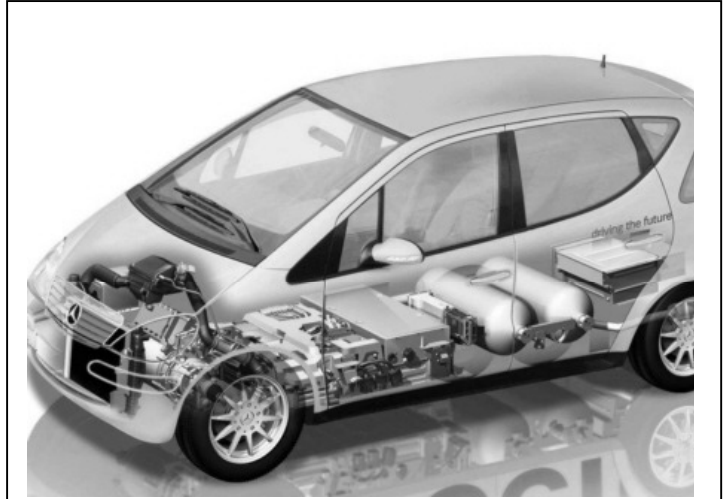


Bild 2.5: Brennstoffzellenfahrzeug von Daimler

serstoff, der in Gasflaschen unter den hinteren Sitzbänken gelagert wird (Bild 2.5). Diese Behälter werden mit Kohlefaserverbundwerkstoffen verstärkt, um den Drücken von 300 bis zu 700 bar Stand zu halten. Mit zwei Druckwasserstofftanks wird eine Reichweite von 150 Kilometern erreicht, wobei der Wasserstoffverbrauch einem Diesel-Äquivalent von 4,2 Litern auf 100 Kilometer entspricht. Mit einer Leistung von 88 PS erreicht dieses Fahrzeug eine Höchstgeschwindigkeit von 140 km/h.

2.3 Literaturübersicht der Modelle

Für die Weiterentwicklung von Brennstoffzellen und das Verständnis der Vorgänge in einem Brennstoffzellenstack sind mathematische Modelle von entscheidender Bedeutung. In der Literatur gibt es eine Vielzahl stationärer Modelle von Einzellzellen und einige wenige dynamische Modelle, die das Verhalten von BZ unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersuchen.

2.3.1 Stationäre Modelle

Mit Hilfe der stationären Modelle von Einzellzellen oder deren Komponenten ist es möglich für bestimmte Betriebszustände einer Einzelzelle verschiedene Parameter, wie z.B. Membranfeuchte, Wassertransport, Partialdrücke der verwendeten Gase, Katalysatoraktivität sehr genau zu bestimmen. Diese Berechnungen werden in den meisten in der Literatur beschriebenen Modellen orts aufgelöst durchgeführt. Um hohe Rechenzeiten zu vermeiden, werden als Grundlage meist kleinformatige Zellen mit einer aktiven Fläche von wenigen cm^2 verwendet. Beispielhaft werden im Folgenden einige bedeutende und bekannte Modelle beschrieben.

Eindimensionale Modelle

In den Arbeiten von Bernadi und Verbrugge [Ber92] werden die Membran, Katalysatorschichten von Anode und Kathode sowie die Gasdiffusionsschicht als stationäre, isotherme eindimensionale Modelle beschrieben. Der Fokus liegt dabei auf den Transportprozessen von Gas und Wasser, dem Einfluss der Porosität sowie den Membraneigenschaften und den daraus resultierenden begrenzenden Faktoren für die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Mit einem sehr ähnlichen Modellansatz (isotherm, stationär und eindimensional) werden in den Veröffentlichungen von Springer, Zawodzinski und Gottesfeld [Spr91] sowie von Eikerling, Kharlatats, Kornshey und Volfkovich [Eik98] der Wassertransport in der Membran und deren Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit beschrieben.

Zweidimensionale Modelle

Mit den zweidimensionalen Modellen können die Einflüsse der Gasverteilerstruktur auf das Zellverhalten und damit die resultierende örtliche Verteilung der Gase, Feuchte, Stromdichte sowie vieler weiterer Parameter untersucht werden. In den Modellen von Gurau, Kakec und Liu [Gur98] wird zusätzlich noch der Einfluss der Porosität auf die Leistung der Zelle näher betrachtet. Die Gruppe um Wang beschäftigt sich sehr detailliert mit der Beschreibung des gasförmigen und flüssigen Wassertransportes in den Diffusionsschichten und zeigt den Einfluss des Wassers auf die Leistungsfähigkeit der Zellen [Wan01, Pas04, Wan04]. In einer weiteren Arbeit von Yi und Van Nguyen [Yi99] wird mit Hilfe eines zweidimensionalen Modells gezeigt, dass durch eine optimierte Gasverteilerstruktur die Dicke der Gasdiffusionsschicht reduziert werden kann.

Dreidimensionale Modelle

Bei den dreidimensionalen Modellen liegt der Schwerpunkt der Berechnungen auf der räumlichen Verteilung der Gase, des flüssigen Wassers, der Membranfeuchte und der sich daraus resultierenden Stromdichten in den verschiedenen diskretisierten Elementen der untersuchten Zellen, wie die Arbeit von Costamagna [Cos01] zeigt. Der Einfluss der Zellgeometrie und der Einsatz verschiedener Materialien in der Brennstoffzelle auf die Leistungsfähigkeit der Zelle wird detailliert in der Dissertation von Mosig [Mos97] beschrieben.

2.3.2 Dynamische Modelle

Bisher gibt es sehr wenige Modelle, die sich mit der Beschreibung von dynamischen Vorgängen in der Einzelzelle oder dem Stack beschäftigen. Die meisten dieser Modelle sind eindimensional oder betrachten die verschiedenen Elemente der Einzelzelle wie Gasverteiler, Gasdiffusionsschichten, Katalysatorschichten und Membran als ein Volumenelement. Der Nachteil dabei ist, dass keine dynamischen Effekte orts aufgelöst dargestellt werden können.

Die Vorgänge in einer Brennstoffzelle werden sehr detailliert in dem Modell von Wöhr [Wöh98] beschrieben. In diesem Modell wird der Stack in viele Einzelzellen unterteilt, die wiederum in wenige Elemente in Stromrichtung diskretisiert werden. Die wesentlichen Ergebnisse der stationären Betrachtung sind zum einen, dass mit zunehmender Stromdichte die Reaktionsschichtdicke geringer sein sollte und hohe Elektrolytanteile dabei von Vorteil sind und zum anderen, dass die Stöchiometrie und der Druck der zugeführten Luft einen starken Einfluss auf das Zellverhalten hat. Des Weiteren wird in der Arbeit gezeigt, dass bei schnellen Lastwechseln der Membranwiderstand deutliche Hysteresen aufweist, was auf den Zeitbedarf der Aufnahme und Abgabe von Wasser zurückzuführen ist. In der Arbeit von Friede [Fri02] wird ebenfalls der Verlauf des Wassertransports in den Schichten der Zelle und der dynamische Verlauf der Partialdrücke bei verschiedenen Betriebsbedingungen dargestellt.

In der Arbeit von Lemes [Lem05] werden die einzelnen Schichten der Brennstoffzelle als ein Volumenelement in der Simulation abgebildet. Der Vorteil dieses Modells ist, dass sehr viele Parameter der Zelle wie Zellspannung, Partialdrücke, Temperatur dynamisch variiert werden können. Damit ist es möglich, sehr schnelle Vorgänge (kleiner einer Sekunde) in der Zelle zu berechnen. Weitere Modelle für die Berechnung der stationären und dynamischen Vorgänge in der Brennstoffzelle werden in den Dissertationen [Gen01, Lem05] beschrieben.

2.4 Vergleich des entwickelten Modells mit bekannten Modellen

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell verbindet die Vorteile der stationären orts aufgelösten und der dynamischen Simulationen. Hierzu werden alle Gleichungen für die Stoffströme zeitabhängig in alle drei Raumrichtungen (x , y , z) im Modell berücksichtigt. So ist es möglich hochaufgelöste detaillierte Berechnungen für kurze Zeitintervalle (wenige Minuten) mit mehr als 10000 Elementen für eine Zelle durchzuführen. Dadurch kann das Verhalten der Zelle für bestimmte Betriebszustände hochaufgelöst dynamisch untersucht werden. Für die Berechnung kompletter Lastzyklen der Einzelzelle ist aus Gründen der Rechenzeit eine Reduzierung auf etwa 1000 Elemente pro Zelle notwendig. Des Weiteren können sehr viele Betriebsparameter in dem Modell getrennt oder auch gleichzeitig variiert werden. Zusätzlich können die Betriebsparameter wie z.B. Temperatur und Gasdurchfluss oder auch Materialparameter der Einzelzellen im Stack verschieden gewählt werden. Damit können unter den verschiedensten Betriebsbedingungen die Belastungen der Einzelzellen untersucht werden. Dies ist von besonderer Bedeutung, da die schlechteste Zelle das Gesamtverhalten des Stacks am stärksten beeinflusst.

Um sicherzustellen, dass die berechneten Ergebnisse der Realität entsprechen, wurde ein ständiger Vergleich mit Messungen unter verschiedensten Betriebsbedingungen und an unterschiedlichen Stacks durchgeführt. Für den aussagekräftigen Vergleich ist es zwingend erforderlich, die realen Betriebsbedingungen während der Messungen in das Modell zu

integrieren. Dies geschieht, indem die Messwerte sekundlich in das Modell eingelesen werden und die Ergebnisse von Messung und Simulation sowohl stationär als auch dynamisch verglichen werden.

Sind alle elektrischen und stofftransportabhängigen Vorgänge im Modell zutreffend implementiert, dann stimmen die berechneten und gemessenen Kennlinien gut überein, wie in Kapitel 4 gezeigt wird. Damit werden dann die Spannung, Partialdrücke, der Wassergehalt der Membran, die Stromdichteverteilung und viele weitere Parameter berechnet. Insbesondere das dynamische Verhalten bei verschiedenen und auch kritischen Bedingungen (Ausfall der Befeuchtung, Temperaturgradienten im Stack, Temperaturanstieg) kann damit sehr gut beschrieben werden. Somit ist das in dieser Arbeit entwickelte Modell ein gutes Werkzeug, um unterschiedliche Effekte auch dynamisch untersuchen zu können. Dies ist besonders für den Betreiber von Brennstoffzellenstacks von großer Bedeutung, da dieser dann die Betriebsbedingungen für den Stack optimal anpassen kann. Weiterhin kann der Entwickler die Ergebnisse der Modellberechnungen verwenden, um den Stack für die verschiedenen Anforderungen besser auslegen zu können.

Wie Kapitel 7 zeigt, werden die Ergebnisse aus dem dreidimensionalen dynamischen Modell in die eindimensionalen Systemmodelle integriert, um damit die Wärme- und Stromversorgung von verschiedenen Gebäudetypen zu untersuchen. Dabei werden der Energieeinsatz, die Kohlendioxidbilanz und die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Systeme miteinander verglichen und zusätzlich verschiedene Betriebsweisen, wie wärme- und stromgeführt, untersucht. Insbesondere werden komplette KWK-Systeme im Ein- oder Mehrfamilienhaus detailliert berechnet. Diese Systeme bestehen aus Reformer, Brennstoffzellenstack, Wechselrichter, Wärmespeicher und verschiedenen Zusatzkomponenten. Da es zur Zeit kein flächendeckendes Versorgungsnetz mit Wasserstoff gibt, wird auch der Einsatz von Erdgas betrachtet, da hierfür bereits ein weit verzweigtes Leitungsnetz vorhanden ist.

Des Weiteren wird das in dieser Arbeit entwickelte Stackmodell auch für dynamische portable Systeme [Gra06a, Gra06b] und in Hardware in the Loop Anwendungen [Lem06] eingesetzt.

3 Dreidimensionales Stackmodell

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und Annahmen für das dreidimensionale dynamische Stackmodell erläutert. Als Simulationstool wurde MATLAB verwendet, da hiermit dynamische Vorgänge besonders gut nachgebildet werden können.

3.1 Stackmodell

Der PEM-Brennstoffzellenstack besteht aus mehreren hintereinandergeschalteten identischen Einzelzellen (Bild 3.1). In die Bipolarplatten sind in der Regel auf der einen Seite die Gasverteiler für Wasserstoff und auf der anderen Seite die für Luft bzw. Sauerstoff einer benachbarten Zelle integriert. Zwischen den beiden Gasdiffusionsschichten befindet sich die Membran-Elektrodeneinheit (MEA). Auf diese wird auf beiden Seiten der Katalysator bzw. die Katalysatorschicht aufgebracht.

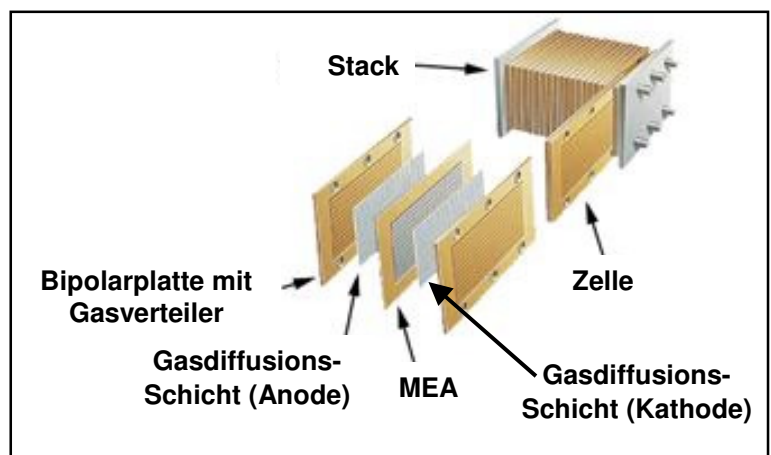


Bild 3.1: Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstacks

Zum besseren Verständnis des in dieser Arbeit entwickelten Stackmodells ist eine Zelle orts aufgelöst dreidimensional in Bild 3.2 dargestellt. Dabei werden die einzelnen Schichten (Gasverteiler (GV), Gasdiffusionsschichten (GDL), Katalysatorschichten (KAT) und Membran), die in der Brennstoffzelle vorhanden sind, getrennt modelliert. Jeder Schicht werden ihre spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften zugewiesen. Im dreidimensionalen Modell (Bild 3.2), können die einzelnen Schichten in x, y und z-Richtung in beliebig viele einzelne Volumenelemente unterteilt werden. Die aufgeführten Gleichungen in diesem Kapitel werden in jedem Volumenelement immer mit den entsprechenden Stoffeigenschaften berücksichtigt.

Die Membran und die Gasdiffusionsschichten werden dreidimensional nachgebildet. Die Katalysatorschichten, in denen die Reaktionskinetik das Verhalten dominiert, werden in diesem Modell als Grenzfläche zwischen Membran und GDL nur in x-y-Richtung diskretisiert. Der Gasverteiler wird entsprechend der Kanalgeometrie und seiner Lage in den Bipolarplatten modelliert. Da das Gas entlang der Kanäle im Gasverteiler strömt, wird sich die Gaszusammensetzung entlang der Kanäle des Gasverters in x-y-Richtung

ändern. Zusätzlich wird angenommen, dass die Gaszusammensetzung aufgrund der nicht laminaren Strömung in den Kanälen in z-Richtung homogen ist, so dass eine zweidimensionale Nachbildung genügt. In den Stegen des Gasverteilers werden die Partialdrücke aller beteiligten Gase zu Null gesetzt.

Prinzipiell läuft die Berechnung wie folgt ab: Für einen vorgegebenen Stromverlauf werden die transportierten Stoffmengen und die Konzentrationen in allen Volumenelementen berechnet. Anschließend wird die Spannungsberechnung vorgenommen, die von der Stromdichte, den Partialdrücken der beteiligten Gase, der Protonenleitfähigkeit der Membran, der Wasserstoff- und Sauerstoffdiffusion durch die Membran und der Temperatur abhängig ist. Zum Schluss wird dann die thermische Leistung mit Hilfe des Energieerhaltungssatzes berechnet, indem von der gesamten zugeführten Energie in Form von Brennstoff die elektrische Energie subtrahiert wird.

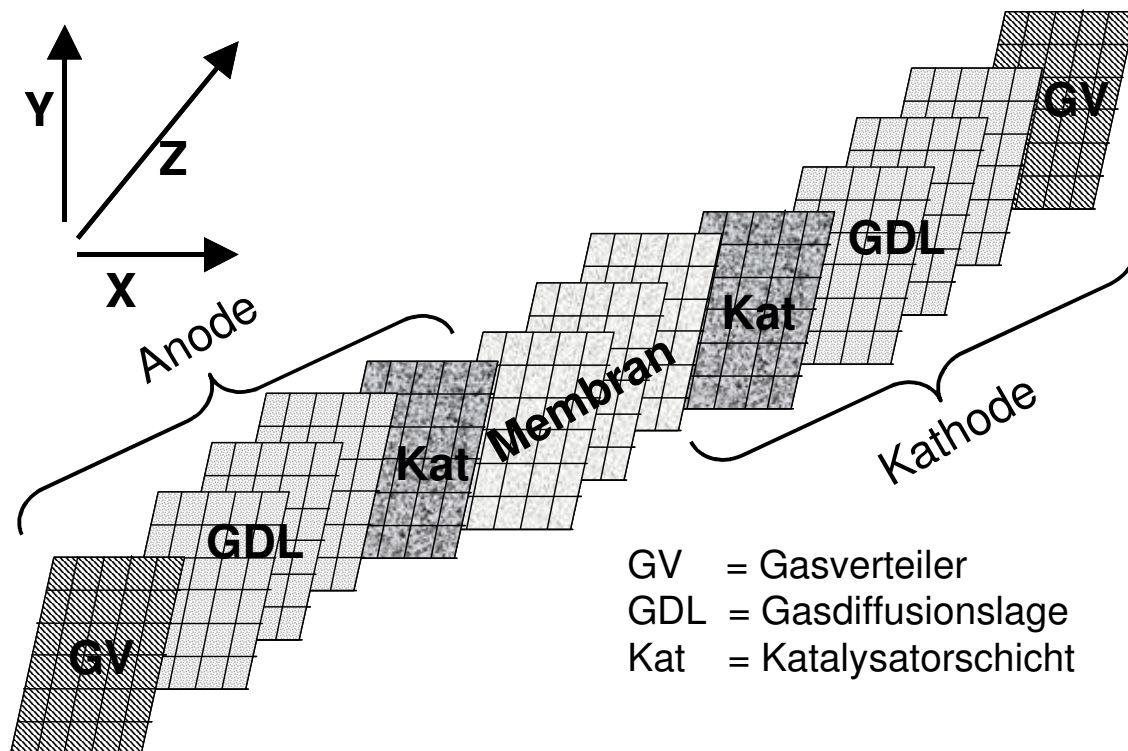


Bild 3.2: Aufbau des dreidimensionalen Brennstoffzellenmodells

Im Folgenden werden die einzelnen Schichten, die im Modell berücksichtigt werden, genauer erläutert. Dabei beziehen sich die angegebenen Gleichungen in der Regel immer auf ein Volumenelement.

3.2 Gasverteiler

Die Gasverteiler auf Anoden- und Kathodenseite sind als Kanalstruktur in die Bipolarplatten des Stacks eingearbeitet, um das Gas über der Elektrodenoberfläche gleichmäßig zu verteilen und die Reaktionsprodukte insbesondere Wasser aus der Zelle herauszutranspor-

tieren. Des Weiteren werden diese in der Regel als Bipolarplatten ausgeführt, was bedeutet, dass die eine Seite die Anode einer Zelle und die andere Seite die Kathode der benachbarten Zelle ist. Diese Platten besitzen eine möglichst hohe Leitfähigkeit, um die ohmschen Verluste so gering wie möglich zu halten. Zusätzlich müssen diese Platten korrosionsbeständig sein, weswegen diese meist aus Graphit hergestellt werden. Zwischen diesen Platten befindet sich die Membran-Elektroden-Einheit (MEA), die in Bild 3.3 zusammen mit den mäanderförmigen Gasverteilern dargestellt ist.

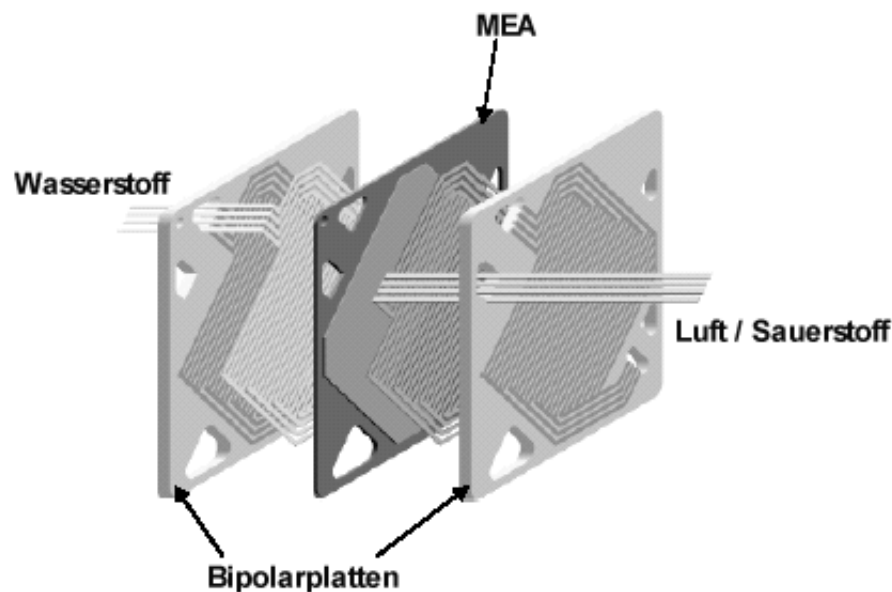


Bild 3.3: Mäanderförmiger Gasverteiler im Stack

Bei den Modellberechnungen können unterschiedliche Gasverteilerstrukturen, wie Geradverteiler und Mäander gewählt werden. Diese können sowohl in Parallelstrom, Gegenstrom als auch Kreuzstrom betrieben werden. Bei der Berechnung wird wie folgt vorgegangen: Am Gaseingang wird ein bestimmter Volumenstrom vorgegeben, der in die Zelle einströmt. Beim Durchlaufen des Gasverteilers kommt es zu einem Druckabfall bis zum Gasausgang, wo ein fester Druck vorgegeben wird. Die Gaszusammensetzung ändert sich kontinuierlich, während das Gas durch den Gasverteiler strömt, da ein Gas- und Wasseraustausch mit der Gasdiffusionslage stattfindet. In Bild 3.4 ist der Stofftransport zwischen der GDL und einem Gasverteiler schematisch dargestellt. Das Gas durchströmt den hier dargestellten mäanderförmigen Gasverteiler, während ständig ein Gasaustausch mit der Gasdiffusionslage stattfindet, wie in Bild 3.4 mit Pfeilen dargestellt ist. Anhand der Partialdrücke in den Elementen der Gasdiffusionsschichtebene, die dem Gasverteiler am nächsten sind, werden die Stoffmengen bestimmt, die von dem GV in die GDL ein- bzw. ausströmen. Die Änderung der Stoffmenge und damit auch Zusammensetzung der einzelnen Gase in dem Gasverteilervolumen wird nach Gleichung 3.1 berechnet. Für die Gaszusammensetzung auf der Anode wird Wasserstoff und Wasserdampf berücksichtigt und für die Kathode Stickstoff, Sauerstoff und ebenfalls Wasserdampf.

$$dn_{\text{GV},i} = \dot{n}_{\text{ein},i} - \dot{n}_{\text{GDL},i} - \dot{n}_{\text{aus},i} \quad \text{mit} \quad i = \text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} \quad (3.1)$$

Insbesondere bei hohen Umsätzen auf der Kathode und hohen Drücken entsteht viel flüssiges Wasser in der Gasdiffusionsschicht, das aus dem Stack heraustransportiert werden muss. In der Realität wird das flüssige Wasser in unregelmäßigen Zeitabständen aus dem Stack mit dem Volumenstrom mitgerissen.

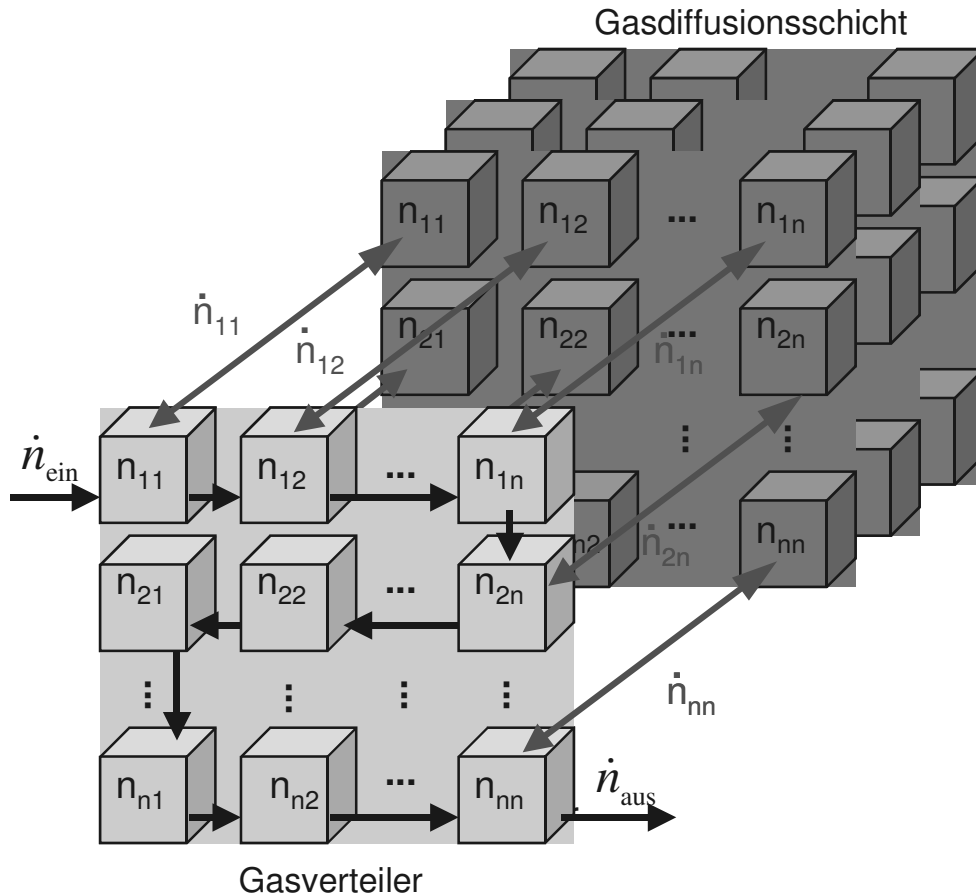


Bild 3.4: Stofftransport zwischen Gasverteiler und Gasdiffusionsschicht

3.3 Die Gasdiffusionsschicht

Die Gasdiffusionsschichten haben die Aufgabe, die Brennstoffe H_2 bzw. O_2 gleichmäßig über der Zellfläche zu verteilen und der Reaktionsschicht zuzuführen, sowie die Reaktionsprodukte in den Gasverteiler zu transportieren. Dabei ist der Transport von flüssigem Wasser auf der Kathode meist besonders kritisch. Weiterhin müssen die Gasdiffusionsschichten eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um die Elektronenleitung zwischen Gasverteiler und Reaktionsschicht zu gewährleisten. Zusätzlich dienen sie als mechanische Stütze der Membran-Elektroden-Einheit und sind auch für den Abtransport der Wärme zum Gasverteiler verantwortlich, in den die Kühlkanäle meist integriert sind.

Für einen guten Gastransport ist eine möglichst hohe Porosität erforderlich, die im Gegensatz zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit und mechanischen Stabilität steht. Aus diesen Gründen muss immer ein Kompromiss zwischen den verschiedenen Eigenschaften gefunden werden, was zum Beispiel bei der GDL von der Firma SGL CARBON GROUP von Typ SIGRACET GDL, GDL-10 BB mit einer Dicke von $420\text{ }\mu\text{m}$ zu einer Porosität von 0,84 und einem flächenbezogenen elektrischen Widerstand kleiner $15,0\text{ m}\Omega\text{cm}^2$ führt.

Die Gasdiffusionslagen bestehen in der Regel aus Kohlefaserpapier, Kohlevlies oder Kohlegewebe. In Bild 3.5 sind Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahmen von einem Papier und Gewebe dargestellt. Um eine Flutung der Poren mit Wasser, insbesondere auf der Kathode, zu vermeiden, werden diese oft mit Polytetrafluorethylen (PTFE) hydrophobisiert. Dadurch wird eine Flutung mit Wasser weitgehend vermieden, so dass eine ausreichende Versorgung mit O_2 durch die Poren gewährleistet ist. Wesentliche Transportprozesse in dieser Schicht sind die Diffusion und Konvektion für alle Gaskomponenten. Beim flüssigen Wassertransport werden der Kapillardruck und die Oberflächendiffusion berücksichtigt.

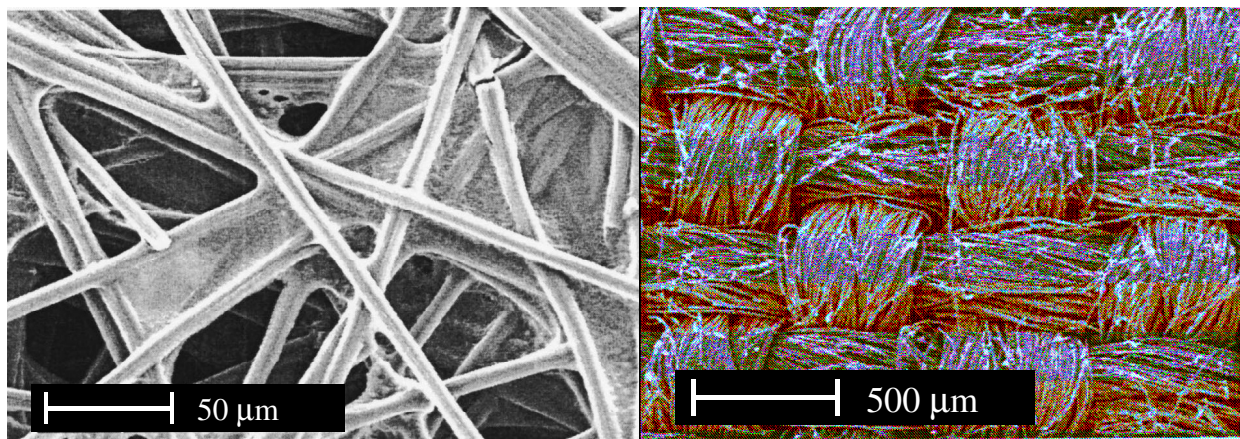


Bild 3.5: Verschiedene Gasdiffusionsschichten, links Papier, rechts Gewebe

Für den Stofftransport in der Diffusionsschicht wird die Nernst-Planck-Gleichung verwendet, die besagt, dass ein Stoffstrom auf drei Ursachen Migration, Diffusion und Konvektion beruhen kann. Die Migration entsteht durch einen elektrischen Potentialunterschied, der nur geladene Teilchen betrifft. Die Diffusion wird durch einen Konzentrationsunterschied hervorgerufen, die proportional der Geschwindigkeit v ist, und die Konvektion durch einen Druckgradienten.

$$N_i = -z_i \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot D_i c_i \Delta \varphi - D_i \cdot \Delta c_i + c_i \cdot v \quad (3.2)$$

Hierbei ist z die Ionenwertigkeit und v die Strömungsgeschwindigkeit. Aufgrund der ungeladenen Gasmoleküle in der Diffusionsschicht wird die Migration hier nicht betrachtet. Bei Diffusionsprozessen in porösen Medien werden hier die molekulare Diffusion, die Knudsen-Diffusion und die Oberflächendiffusion berücksichtigt (Bild 3.6).

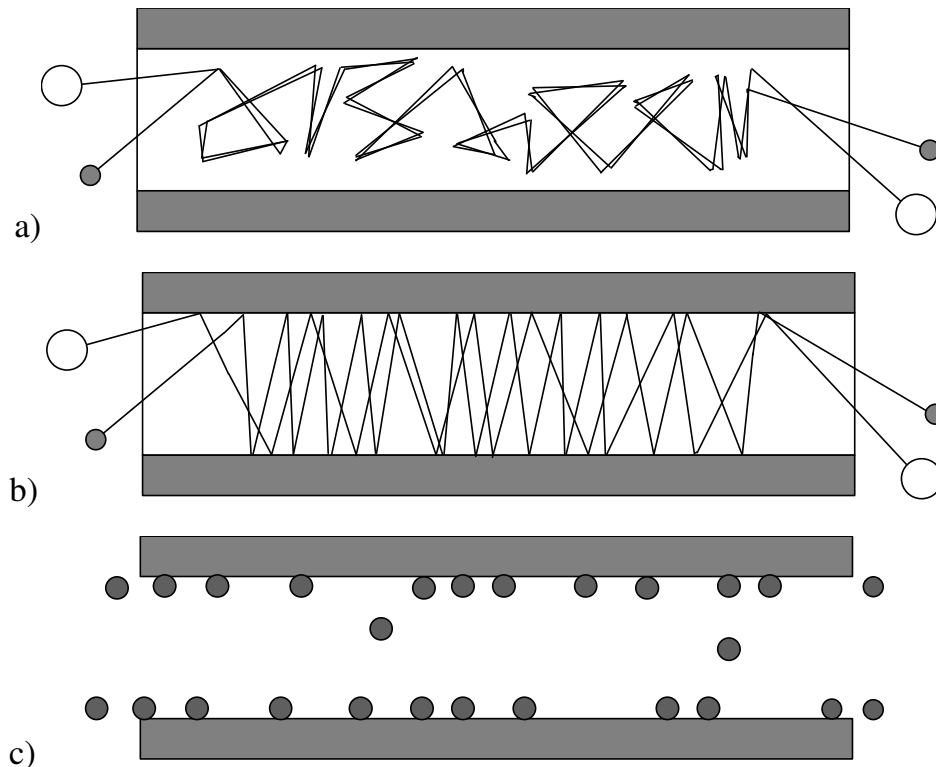


Bild 3.6: Vergleich verschiedener Diffusionsmechanismen in einer Feststoffpore
a) Molekulare Diffusion, b) Knudsen-Diffusion, c) Oberflächendiffusion

Die molekulare Diffusion beschreibt Transportprozesse, bei denen die Stöße zwischen den einzelnen Molekülen dominierend sind. Hierbei wird vorausgesetzt, dass die mittlere freie Weglänge klein gegenüber den Porenradien ist. Sind die Porenradien kleiner, dann kommt man in den Bereich der Knudsen-Diffusion, bei der davon ausgegangen wird, dass die Stöße der Gasmoleküle überwiegend mit den Porenwänden geschehen. Die Oberflächendiffusion ist in der GDL nur für den flüssigen Wassertransport von Bedeutung. Bei üblicher Porenverteilung und der Struktur in der GDL dominiert die molekulare Diffusion, die auch in den Berechnungen zu Grunde gelegt wird [Mos97, Wie00].

Ersetzt man in Gleichung 3.2 die Strömungsgeschwindigkeit mit der treibenden Kraft und setzt die Migration zu Null, so ergibt sich:

$$\dot{n}_{i,\text{GDL}} = c_i \frac{k_p}{\eta} \frac{dp_i}{dx} + D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (3.3)$$

Für die Konvektion ist die treibende Kraft die Druckdifferenz dp_i und für die Diffusion der Konzentrationsunterschied dc_i zweier benachbarter Elemente. Die weiteren Parameter der Gleichung 3.3 sind die Permeabilität k_p , die temperaturabhängige dynamische Viskosität η , und der effektive Diffusionskoeffizient D_i .

Für Gase mit mehr als zwei Komponenten müssen die Koeffizienten aus den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ für binäre Gasgemische errechnet werden. Die Molmassen der verwendeten Gase sind in der Tabelle 3.1 angegeben. Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{i,j}$ in Abhängigkeit von Druck p und Temperatur T errechnet sich wie folgt:

$$D_{i,j} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right)}}{p \cdot \left(\sqrt[3]{v_i} + \sqrt[3]{v_j}\right)^2} \quad (3.4)$$

Die Molmassen M und das Diffusionsvolumen v der verwendeten Gase sind:

Tabelle 3.1: Molmassen und Diffusionsvolumen der verwendeten Gase

	Molmasse in kg/kmol	Diffusionsvolumen
Wasserstoff (H ₂)	2,016	7,07
Wasser (H ₂ O)	18,015	12,7
Sauerstoff (O ₂)	31,999	16,6
Stickstoff (N ₂)	28,013	17,9

Für Gasgemische, die aus mehr als zwei Komponenten bestehen, werden die Diffusionskoeffizienten wie folgt berechnet [Wil50]:

$$D_{i-\text{mix}} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{i,j}}} = \frac{1 - \frac{p_i}{p}}{\sum_{j \neq i} \frac{\frac{p_j}{p}}{D_{i,j}}} \quad (3.5)$$

Die Materialeigenschaften und Struktur der Elektroden werden ebenfalls in der Berechnung berücksichtigt. Dies sind die Porosität ε und die Tortuosität τ des eingesetzten

Materials. Die Porosität entspricht dem Verhältnis von Porenvolumen zum Gesamtvolumen der Diffusionsschicht. Die Tortuosität beschreibt das Weglängenverhältnis der Gasteilchen durch die Diffusionsschicht zur Schichtdicke. Der effektive Diffusionskoeffizienten D_{eff} ergibt sich damit zu:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{i-\text{mix}} \quad (3.6)$$

Der Wassertransport in der Gasdiffusionslage wurde als Zweiphasenströmung nachgebildet. Dabei wurde angenommen, dass die GDL, wie es bei PEM-Brennstoffzellen üblich ist, meist mit Hilfe von Teflon hydrophob ausgeführt wird. Vorteilhaft ist dabei, dass das bei der Reaktion entstehende Wasser leichter abgeführt werden kann. Wäre die GDL hydrophil ausgeführt, würden sich die Poren sehr schnell mit Wasser füllen und den notwendigen Transport der Reaktionsgase behindern, was die Zelleistung vermindert und die Verluste gleichzeitig erhöht. Bei hydrophoben Medien kann angenommen werden [Pas04], dass erst ab dem Sättigungsdampfdruck Wasser auskondensiert und in flüssiger Form vorliegt. Dieser temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck berechnet sich nach der halbempirischen Antoine-Gleichung [Ste92] wie folgt:

$$p_{\text{H}_2\text{O},\text{sat}} = e^{\left(19,016 - \frac{4064,95}{T+236,25}\right)} 10^{-3} \quad (3.7)$$

Der Gehalt an flüssigem Wasser in den Poren der Diffusionsschicht wird durch eine dem Wasservolumen $V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{fl}}}$ proportionale Abnahme der Porosität ε berücksichtigt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \left(1 - \frac{V_{\text{H}_2\text{O}_{\text{fl}}}}{V_{\text{GDL}_{\text{porös}}}}\right) \quad (3.8)$$

Hierbei darf nur das Gasvolumen der GDL, das von der Porosität abhängt, in die Berechnung des gasförmigen Stofftransports miteinbezogen werden. Wenn der Wasserdampfpartialdruck in der GDL von benachbarten Elementen bei der Simulation dem Sättigungsdampfdruck entspricht, dann findet der Wassertransport nur noch in der flüssigen Phase statt. Durch das Produktwasser entsteht ein Konzentrationsgradient von Wasser in der GDL von der membran zugewandten Seite in Richtung des Gasverteilers. Daraus resultiert ein Kapillardruckgradient in der GDL von den stärker zu den weniger mit Wasser gefüllten Gebieten, der zu einem Transport von flüssigem Wasser führt. Die Transportparameter sind dabei stark von dem Einfluss der Hydrophobizität abhängig und werden an Hand von Vergleichsmessungen abgeschätzt.

3.4 Membranmodell

Für die PEM-Brennstoffzellenstacks werden in der Regel protonenleitende Membranen der Firma Du Pont oder Gore verwendet. Die Nafionmembran ist ein sulfoniertes Tetrafluoräthylen-Polymer. Durch den Einbau von stark sauren Sulfonsäuregruppen (SO_3H) entsteht ein Polymer mit ionenleitenden Eigenschaften (Bild 3.7), das im Idealfall gasdicht ist. Darüber hinaus muss die Membran für Wasser permeabel sein, was einen großen Einfluss auf das Zellverhalten hat. Daher müssen die Transportprozesse in der Membran genau berücksichtigt werden.

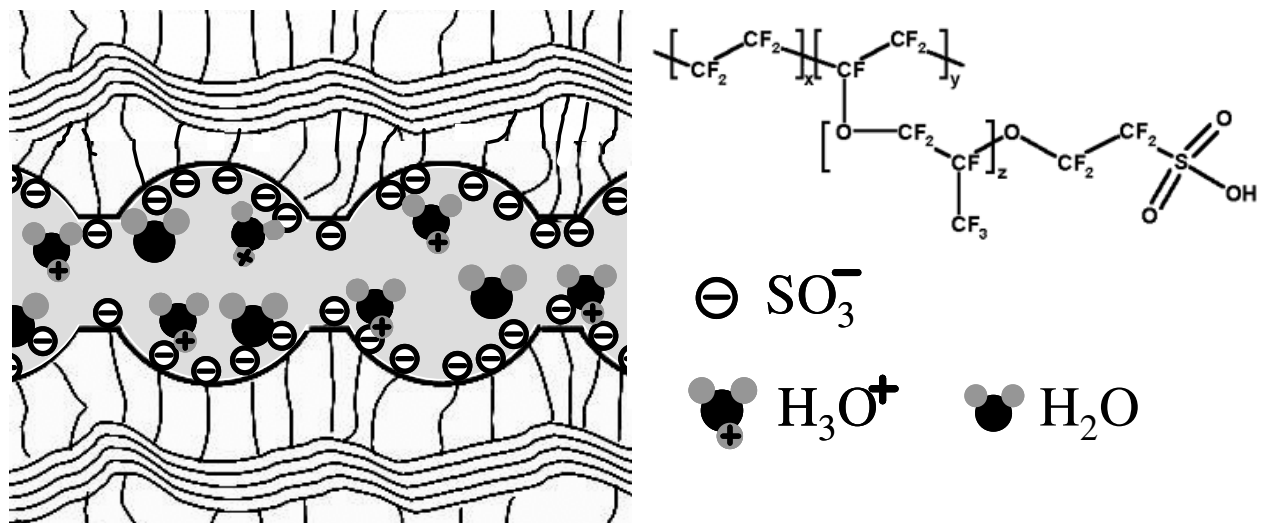


Bild 3.7: Aufbau und Struktur einer Nafionmembran

3.4.1 Wassertransport

Bei der Modellierung des Flüssigwassertransportes in den Membranen werden drei verschiedene Mechanismen berücksichtigt [Got98]:

- Diffusion aufgrund von Konzentrationsgradienten
- Elektroosmotische Mitführung von der Anode zur Kathode
- Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode

Ausgehend von dem Ansatz der irreversiblen Thermodynamik [Ise00] lassen sich die Gleichungen für den Wassertransport nach [Neu99] aufgrund der Konzentrationsgradienten und der elektroosmotischen Mitführung mit Hilfe von den phänomenologischen Koeffizienten wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned}
\dot{n}_{H^+} &= -L_{H^+H^+} \frac{\partial \mu_{H^+}}{\partial x} - L_{H^+H_2O} \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial x} \\
\dot{n}_{H_2O} &= -L_{H_2OH^+} \frac{\partial \mu_{H^+}}{\partial x} - L_{H_2OH_2O} \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial x}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Durch die Reziprozitätsbeziehung wird vorausgesetzt, dass $L_{H^+H_2O} = L_{H_2OH^+}$ ist, was die Kopplung zwischen Wasser und Ionentransport in Gleichung 3.9 beschreibt. Die drei verbleibenden phänomenologischen Komponenten werden mit Hilfe der drei Messgrößen elektrische Leitfähigkeit κ , der Transportzahl von Wasser t_w und dem Diffusionskoeffizient von Wasser D_w bestimmt.

$$\begin{aligned}
L_{H^+H^+} &= \frac{\kappa}{z_+^2 F^2} \\
L_{H^+H_2O} &= \frac{t_w \kappa}{z_+ F^2} \\
L_{H_2OH_2O} &= \frac{D_w c_{H_2O}}{RT}
\end{aligned} \tag{3.10}$$

In der Gleichung 3.10 bezeichnet z_+ die Ladungszahl der Wasserstoffionen, die eins beträgt und daher in den folgenden Gleichungen nicht mehr aufgeführt ist.

Die Quellung der Membran in z-Richtung bewirkt eine Verlängerung der Wege für den Wasser- und Wasserstoffionentransport. Die Quellung der Membran wird in dieser Arbeit wie auch in [Sui05] oder [Vie03] in Abhängigkeit des Wassergehaltes angegeben und auf die Referenzdicke der Membran d_{ref} bezogen. Dabei ist der Wassergehalt λ definiert als die Stoffmenge Wasser (in Mol) pro Mol Sulfonsäure.

$$d_M = (1 + s\lambda) d_{ref} \tag{3.11}$$

Aus den Gleichungen 3.9, 3.10 und 3.11 ergibt sich dann für den Protonenstrom:

$$\dot{n}_{H^+} = \left(-\frac{\kappa}{F^2} \frac{\partial \mu_{H^+}}{\partial z} - \frac{t_w \kappa}{F^2} \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial z} \right) \frac{1}{1 + s\lambda} \tag{3.12}$$

Für den Wasserstrom gilt:

$$\dot{n}_{H_2O} = \left(-\frac{t_w \kappa}{F^2} \frac{\partial \mu_{H^+}}{\partial z} - \frac{D_w c_{H_2O}}{RT} \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial z} \right) \frac{1}{1 + s\lambda} \quad (3.13)$$

Der Potentialgradient von Wasser errechnet sich zu:

$$\frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial z} = \frac{RT}{x_{H_2O}} \frac{\partial x_{H_2O}}{\partial z} \quad (3.14)$$

Nach Einsetzen der Gleichung 3.12 und 3.14 in Gleichung 3.13 erhält man:

$$\dot{n}_{H_2O} = \left(\dot{n}_{H^+} t_w (1 + s\lambda) + \frac{t_w^2 \kappa}{F^2} \frac{RT}{x_{H_2O}} \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial z} - \frac{D_w c_{H_2O}}{RT} \frac{RT}{x_{H_2O}} \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial z} \right) \frac{1}{1 + s\lambda} \quad (3.15)$$

Mit dem Protonenstrom \dot{n}_{H^+} ergibt sich:

$$\dot{n}_{H^+} = \frac{j}{F} \quad (3.16)$$

Die Transportzahl von Wasser t_w wird mit der empirischen Formel von Springer [Spr93] berechnet, die auf Messungen bei Raumtemperatur in flüssigem Wasser beruht und in der Literatur am häufigsten verwendet und für alle Temperaturen zu Grunde gelegt wird:

$$t_w = 2,5 * \frac{\lambda}{22} \quad (3.17)$$

Die elektrische Leitfähigkeit wird nach [Neu99] in Abhängigkeit des Wassergehaltes bei der Referenztemperatur $T_{ref} = 353K$ wie folgt angegeben:

$$\kappa_{ref} = (0,0013\lambda^3 + 0,0298\lambda^2 + 0,2658\lambda) \quad (3.18)$$

Mit der Temperaturabhängigkeit für die Leitfähigkeit:

$$\kappa = \kappa_{ref} \cdot e^{\left(-E_{A,\kappa} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)} \quad (3.19)$$

Die Aktivierungsenergie ergibt sich wie folgt:

$$E_{A,\kappa} = (2640 \cdot e^{-0,6\lambda} + 1183) \quad (3.20)$$

Der Diffusionskoeffizient bei $T_{ref} = 353K$ errechnet sich ebenfalls nach [Neu99] zu:

$$D_{wref} = 10^{-10,775+0,3436\lambda-0,0189\lambda^2+0,0004\lambda^3} \quad (3.21)$$

Mit der Temperaturabhängigkeit:

$$D_w = D_{wref} \cdot e^{\left(-E_{A,D} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right)} \quad (3.22)$$

Und der Aktivierungsenergie:

$$E_{A,D} = (2640 \cdot e^{-0,6\lambda} + 1517) \quad (3.23)$$

Nachdem die Diffusion aufgrund der Konzentrationsgradienten und die elektroosmotische Mitführung ausführlich dargestellt wurden, ist jetzt noch der Wassertransport aufgrund der Druckdifferenz von Anode und Kathode zu berücksichtigen. Insbesondere bei sehr dünnen Membranen, die in dieser Arbeit sowohl theoretisch als auch experimentell betrachtet wurden, bewirkt beispielsweise eine Druckerhöhung auf der Anodenseite der Membran eine Verschiebung von Wassermolekülen zur Kathode hin, so dass insbesondere bei geringer Befeuchtung die Leistung der Zelle stark abnimmt. Für diesen Wassertransport wurde angenommen, dass die treibende Kraft die Druckdifferenz ist und der resultierende Wassertransport bis 1,0 bar linear mit dem Differenzdruck ansteigt und auch von dem Wassergehalt in den einzelnen Elementen der Membran abhängig ist.

$$\dot{n}_{H_2O} = k_{p_{H_2O_Mem}} \cdot f(\lambda_{Mem}) \cdot \frac{dp_i}{dx_i} \quad (3.24)$$

3.4.2 Aufnahme und Abgabe von Wasser

Die Wasseraufnahme der Membran kann sowohl aus der Flüssigphase als auch Gasphase erfolgen. Die Gleichgewichtsbeziehung für die Wasseraufnahme aus der Gasphase bei 30°C und 80°C in Abhängigkeit der relativen Feuchte φ_{rel} lautet:

$$\begin{aligned} \text{Gasphase } 30^\circ\text{C [Spr93]:} \quad \lambda_{gas} &= 0,043 + 17,81\varphi_{rel} - 39,85\varphi_{rel}^2 + 36,0\varphi_{rel}^3 \\ \text{Gasphase } 80^\circ\text{C [Hin94]:} \quad \lambda_{gas} &= 0,3 + 10,8\varphi_{rel} - 16,0\varphi_{rel}^2 + 14,1\varphi_{rel}^3 \end{aligned} \quad (3.25)$$

Für Temperaturwerte zwischen den beiden Sorptionsisothermen von 30 °C und 80 °C werden die Werte linear interpoliert. Für die Wasseraufnahme aus der Flüssigphase gilt [Hin94]:

$$\lambda_{fl} = 9,38 + 0,138(T - 273,15) \quad (3.26)$$

Die Wasseraufnahme der Membran erfolgt dort flüssig, wo flüssiges Wasser in der Katalysatorschicht vorliegt, sonst gasförmig. Dieser Zusammenhang kann mit folgender Formel beschrieben werden:

$$\lambda = \left(1 - \frac{V_{H_2O}}{V_{Kat}}\right) \lambda_{gas} + \frac{V_{H_2O}}{V_{Kat}} \lambda_{fl} \quad (3.27)$$

Die Aufnahme und Abgabe von Wasser geschieht jeweils auf der Anoden- und Kathodenseite in der ersten Ebene der Membran. Der Wassertransport in den übrigen Elementen der Membran erfolgt nach Gleichung 3.15.

3.4.3 Gasdiffusion durch die Membran

Die Membran sollte eigentlich nur für Wasser und Protonen permeabel sein. In der Realität sind die Membranen nicht 100 % gasdicht, so dass geringe Mengen der Gaskomponenten durch diese hindurch diffundieren. Aufgrund der sehr geringen Molekülgröße ist insbesondere der Wasserstoffdurchtritt der Membran von Bedeutung und wird nach folgender Formel berechnet:

$$\dot{n}_{Mem,H_2} = P_{H_2}(T) \cdot \frac{p_{A,H_2} - p_{K,H_2}}{d_{Mem}} \cdot A \quad (3.28)$$

Hierin bezeichnet \dot{n}_{Mem,H_2} den Stoffstrom des Wasserstoffs durch die Membran und A die Membranfläche. Für den Wasserstoffstrom gilt folgende Gleichung, wobei $P_{H_2}(T)$ der so genannte Permeabilitätsfaktor für Wasserstoff der verwendeten Membran ist. d_{Mem} beschreibt die Membrandicke, p_{A,H_2} steht für den Wasserstoffdruck auf der Anodenseite und p_{K,H_2} für denjenigen auf der Kathodenseite.

Die Diffusionsstromdichte lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$j_{H_2,Diff} = 2F \frac{\dot{n}_{Mem,H_2}}{A} \quad (3.29)$$

Der Wasserstoffdruck auf der Kathodenseite kann für die Partialdruckberechnung vernachlässigt werden, da dieser hier sofort katalytisch mit Sauerstoff zu Wasser reagiert. Damit ergibt sich folgende Gleichung für die gesuchte Diffusionsstromdichte:

$$j_{H_2, Diff} = 2 \cdot F \cdot P_{H_2}(T) \cdot \frac{p_{A, H_2}}{d_{Mem}} \quad (3.30)$$

Darin berechnet sich der Permeabilitätsfaktor der Membran für Wasserstoff folgendermaßen:

$$P_{H_2}(T) = D_{H_2}(T) \cdot C_{H_2}(T) \quad (3.31)$$

$D_{H_2}(T)$ steht hierbei für den Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff für eine spezielle Membran und $C_{H_2}(T)$ für die Löslichkeit von Wasserstoff. Diese Werte werden für verschiedene Membrantypen empirisch ermittelt. Die Gleichungen (3.28) bis (3.31) werden analog für die Diffusion von Sauerstoff durch die Membran angewendet. Hierbei werden die Temperaturabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff und Sauerstoff nach [Vie03] berechnet.

$$D_{H_2, Mem} = 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{2602}{T}} \quad (3.32)$$

$$D_{O_2, Mem} = 3,1 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{2768}{T}}$$

Die Löslichkeit entspricht dem Kehrwert der Henry-Konstante:

$$C_i = \frac{1}{K_{Hen, i}} \quad (3.33)$$

Die Henry-Konstante wird für Sauerstoff und Wasserstoff nach [Mos97] berechnet:

$$K_{Hen, O_2} = 1,01325 \cdot 5,08 \cdot 10^6 e^{-\left(\frac{666}{T} + 14,1\right)} \quad (3.34)$$

$$K_{Hen, H_2} = 1,01325 \cdot 1,09 \cdot 10^6 e^{\left(\frac{77}{T}\right)}$$

Die beschriebenen Gleichungen für Transportprozesse in der Membran wurden für Nafionmembranen sowohl aus empirischen Messungen als auch aus Korrelationen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Aufgrund der ähnlichen Eigenschaften von Gore- und Nafionmembranen werden in dem Modell die Parameter der Membranen mit Hilfe von Messwerten validiert. In der Arbeit [Hyu05] wurden die Gleichungen für die Leitfähigkeit und Wasserdiffusion für GORE-SELECT Membranen mit dem halben Wert der Nafionmembranen angenommen.

3.5 Membrantypen

Die Messreihen wurden überwiegend mit Goremembranen durchgeführt, da diese dünner hergestellt werden können und so ein geringerer Widerstand in der Protonenleitung entsteht. Außerdem kann die Befeuchtung der Gase bei Goremembranen stärker reduziert werden, da die Selbstbefeuchtung durch Rückdiffusion aufgrund der geringeren Dicke eine wesentlich größere Rolle spielt.

In der folgenden Tabelle werden verschiedene Nafionmembranen mit Goremembranen verglichen [Jef95]. Die Wasseraufnahme ist bezogen auf das Trockengewicht der jeweiligen Membran und die hydraulische Permeabilität auf die Nafionmembran.

Tabelle 3.2: Physikalische Eigenschaften verschiedener Membranen

Membran	Dicke [μm]	Spezifische Ionenleitfähigkeit (S/cm)	Ionenleitfähigkeit [S/cm ²]	Wasseraufnahme [%]	Hydraulische Permeabilität bezogen auf Nafion
Nafion 117	200	0,14 ^a ; 0,10 ^b	5-7	34	1,0
Nafion 112	60	0,10 ^b	17	34	3,3
Gore-Select	20	0,052 ^a ; 0,053 ^b	26	32	3,7
Gore-Select	12	0,028 ^a	80	43	12,9
Gore-Select	5	0,096 ^b	56		

^a Leitfähigkeit in z-Richtung, ^b Leitfähigkeit in x-y-Richtung

Die Membranleitfähigkeit von Nafion und Gore-Select wurde in [Vie03] bezüglich der relativen Feuchte Ψ und Temperatur T verglichen. Aus diesen Ergebnissen der Messungen wurden für Gore-Select Membranen mit einer Dicke von 25μm folgende Näherungsformeln ermittelt:

$$\kappa_{\text{Gore}} = 29,9 \cdot \Psi^{1,74} \quad (3.35)$$

$$\kappa_{\text{Gore}} = 125,37 - 0,9792 \cdot T + 0,002 \cdot T^2 \quad (3.36)$$

3.6 Katalysatorschicht

Damit die Reaktionen in den Katalysatorschichten der Brennstoffzelle ablaufen können, muss eine sogenannte Dreiphasengrenze vorhanden sein. Diese besteht aus Membranmaterial zur Protonenleitung, amorphem Kohlenstoff zur Elektronenleitung und H_2 oder O_2 sowie Katalysatorpartikeln, um die Reaktion in Gang zu bringen (Bild 3.8). Auf der Kathodenseite müssen für die Wasserbildungsreaktion folgende Bedingungen erfüllt sein: Zum einen werden positiv geladene Wasserstoffionen benötigt, die auf der Anode aus Wasserstoff erzeugt werden. Damit diese zur Dreiphasengrenze an der Kathode gelangen können, müssen diese Wasserstoffionen mit ausreichend flüssigem Wasser umgeben sein. Des Weiteren werden für die Wasserbildung zweifach negativ geladene Sauerstoffionen benötigt, die über Elektronenzufuhr am Katalysator der Kathode erzeugt werden. Platinpartikel wirken als katalytische Zentren. Deren Wirkung ist umso größer, je größer die aktive Oberfläche ist. Man ist deshalb bestrebt, möglichst kleine Teilchen ($<5\text{ nm}$) auf einer möglichst großen Elektrodenoberfläche zu verteilen. Weiterhin ist zu gewährleisten, dass nicht zu viel flüssiges Wasser an der Kathode vorliegt, da sonst nicht genügend Sauerstoff vorhanden ist und die Reaktion gehemmt wird.

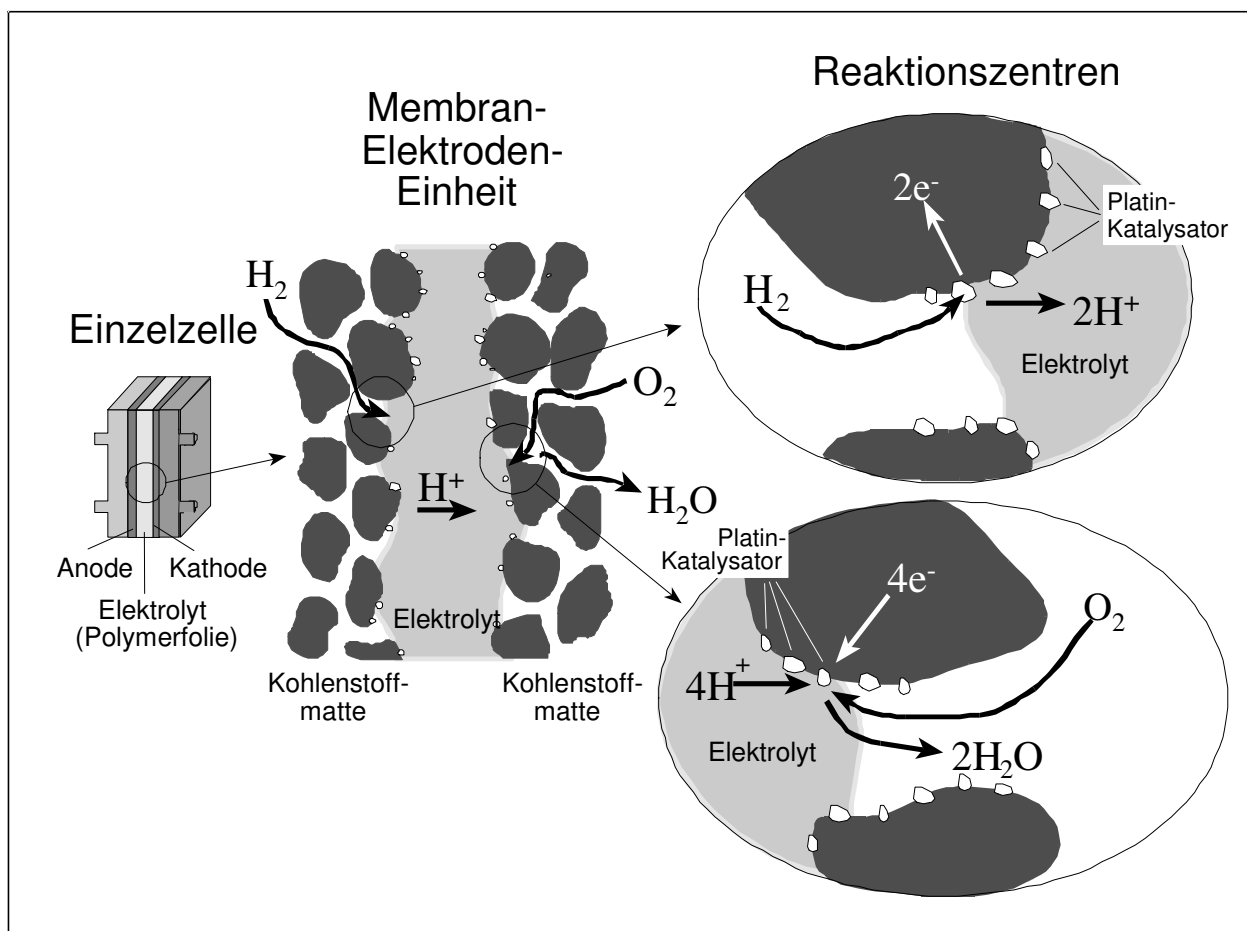


Bild 3.8: Membran-Elektrodeneinheit mit ablaufender Reaktion

Bild 3.9 zeigt eine Aufnahme der Platinpartikelverteilung auf einer Elektrode, die mit einem Elektronenmikroskop aufgenommen wurde. Die Platinpartikel sind hier als schwarze Punkte auf der Elektrode zu erkennen. Dabei wird deutlich, dass sowohl die räumliche Verteilung als auch die Partikelgröße in dieser Schicht sehr stark variieren können [Löf01]. Für Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle wird eine möglichst homogene Verteilung der Partikel angestrebt.

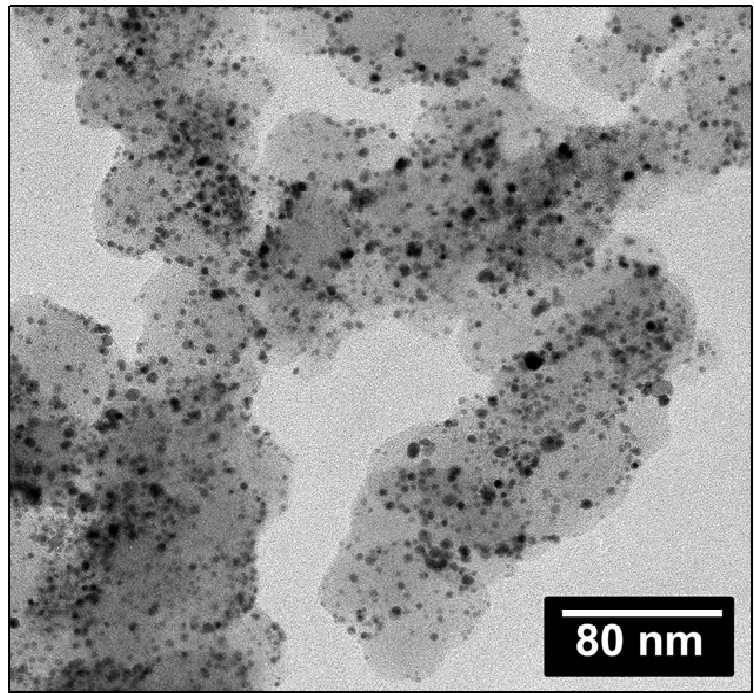


Bild 3.9: Partikelverteilung einer Platinelektrode

In dem Modell wird die Katalysatorschicht als Grenzschicht betrachtet, in der zum einen die Transportgleichungen für die Gasdiffusionsschicht gelten, allerdings mit veränderten Materialparametern. Zusätzlich wird in der Katalysatorschicht der Anode berücksichtigt, dass der Wasserstoff in Protonen aufgespalten wird und diese durch die Membran zur Kathode wandern. Auf der Kathodenseite reagieren diese mit Sauerstoffionen zu Wasser. Daher ist die Katalysatorschicht der Kathode eine Senke für Sauerstoff. Dafür entsteht in dieser Schicht Wasser, das ebenfalls berücksichtigt wird. Zusätzlich kann die Membran auf beiden Seiten Wasser aufnehmen und abgeben, das mitbilanziert wird. Sind in dieser und allen anderen Schichten die Stoffmengen und Partialdrücke berechnet, so wird die Spannungsberechnung durchgeführt.

3.7 Spannungsberechnung

Die Spannung einer Brennstoffzelle kann mit Hilfe der freien Reaktionsenthalpie ΔG berechnet werden. Diese entspricht der maximal verfügbaren Exergie in Form von elektrischer Energie. Die Leerlaufspannung $U_{0,rev}$ einer Brennstoffzelle berechnet sich bei Standardbedingungen wie folgt:

$$U_{0,rev} = -\frac{\Delta G}{2F} \quad (3.37)$$

Darin ist F die Faraday-Konstante (96485,3 As/Mol). Für ΔG ist der Wert der freien Reaktionsenthalpie für die Wasserbildungsreaktion einzusetzen. Mit $\Delta G = -237,13$ kJ/Mol ergibt sich $U_{0,rev}$ unter Standardbedingungen dann zu 1,229 Volt.

Da die Brennstoffzelle meist nicht bei Standardbedingungen betrieben wird, muss U_0 in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks [Mos97] berechnet werden. Es ergibt sich die druck- und temperaturabhängige Leerlaufspannung $U_0(p, T)$ zu:

$$U_0(p, T) = -\frac{\Delta G}{2F} + \frac{\Delta S}{2F}(T - T_0) + \frac{RT}{2F} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{p_{O_2}}{p_0} + \ln \frac{p_{H_2}}{p_0} \right) \quad (3.38)$$

Die Entropieänderung ΔS für die Brennstoffzellenreaktion beträgt -0,163 kJ/mol K. Daher bewirkt eine Temperaturerhöhung theoretisch ein Absinken der Zellspannung. Eine Druckerhöhung hat einen Anstieg der Zellspannung zur Folge. Diese Angaben gelten jedoch nur für die ideale Brennstoffzelle im Leerlauf. Im realen Betrieb steigen die Katalysatoraktivität und die Membranleitfähigkeit an, so dass die Zellspannung bei Belastung mit steigender Temperatur zunimmt.

Aufgrund verschiedener Verluste liegt die Zellspannung im Betrieb unter dem theoretischen Wert aus Gleichung 3.38. Diese berechnet sich zu:

$$U_Z = U_0 - U_A - U_K - U_{Mem} - U_\Omega \quad (3.39)$$

Für die Spannungsverluste an der Anode gilt nach Gleichung (3.40):

$$U_A = \frac{RT}{(\alpha_A + \alpha_K) \cdot F} \frac{j}{j_{0,A}} \quad (3.40)$$

Dabei ist j die Stromdichte und $j_{0,A}$ die Austauschstromdichte der Anode, die temperaturabhängig ist und auch vom Wasserstoffpartialdruck in der Katalysatorschicht abhängt [Ham08]. Für die Spannungsverluste an der Kathode gilt analog:

$$U_K = \frac{RT}{\alpha_K F} \ln \left(\frac{j + j_{H_2, Diff}}{j_{0,K}} \right) \quad (3.41)$$

Bei der Berechnung der Spannungsverluste der Kathode wird auch die Wasserstoffdiffusion durch die Membran mitberücksichtigt. Diese bewirkt bei der Stromdichte $j = 0$ nicht unerhebliche Spannungsverluste an der Kathode. Die Sauerstoffdiffusion wurde vernachlässigt, da zum einen die Austauschstromdichte für H_2 an Platin um einige Größenordnungen

gen höher ist als die von O_2 an Platin. Zum anderen sind die Sauerstoffmoleküle größer als die Wasserstoffmoleküle und daher diffundieren geringere Mengen durch die Membran.

In der Membran entstehen durch die Protonenleitung Verluste, die proportional zum Strom sind und somit das Gesamtpotential verringern. Die Protonenleitfähigkeit der Membran hängt stark von deren Wassergehalt und auch von der Temperatur ab, wie bereits in Kapitel 3.4.1 erläutert wurde.

$$U_{Mem} = \frac{j \cdot d}{\kappa} \quad (3.42)$$

Zusätzlich treten elektrische Widerstände in den Einzelzellen an den Kontaktierungen der Bipolarplatten zu den Gasdiffusionsschichten und von dieser zur Elektrode auf. Ebenfalls werden die Elektronenleitungsverluste durch die jeweiligen Schichten berücksichtigt. Im Stack sind alle Zellen elektrisch gesehen in Reihe geschaltet, so dass sich diese Widerstände addieren. Diese Spannungsverluste werden in U_Ω zusammengefasst, die ebenfalls vom Strom abhängig sind. Diese sind wesentlich geringer als die Membranverluste U_{Mem} .

Um die Zellspannung berechnen zu können, müssen die Ströme in jedem betrachteten Element der Zelle bekannt sein, die zusammen den Gesamtstrom der Zelle ergeben. Hierfür wurde zunächst eine Äquipotentialfläche an der Grenzfläche zwischen Katalysatorschicht und Gasverteiler eingeführt und folgende Annahme getroffen: Die Stromdichte ist in den Elementen in z-Richtung gleich. Das bedeutet, dass die Stromdichte in den Elementen in x-y-Richtung variiert (Bild 3.10). Für die Berechnung werden die stromabhängigen Anoden-, Kathoden- und Membranverluste in Gleichung (3.39) eingesetzt und nach dem Strom in jedem Element in der x-y-Ebene aufgelöst. Die Leerlaufspannung in den einzelnen Elementen der Katalysatorschicht wird in Abhängigkeit der Partialdrücke und der Temperatur berechnet.

Die Berechnung der Stromverteilung in der Zelle läuft wie folgt ab. Zunächst wird eine Spannung zwischen den beiden Äquipotentialflächen vorgegeben und für jedes Element der Strom bestimmt. Die Summe der Ströme in den einzelnen Elementen wird mit dem angeforderten Strom verglichen. Falls der angeforderte Strom größer oder kleiner ist, dann wird die Spannung zwischen den Äquipotentialflächen solange verändert, bis die Summe der einzelnen Ströme dem Gesamtstrom entspricht. Diese Berechnung erfolgt mit Hilfe einer in Matlab programmierten Iteration.

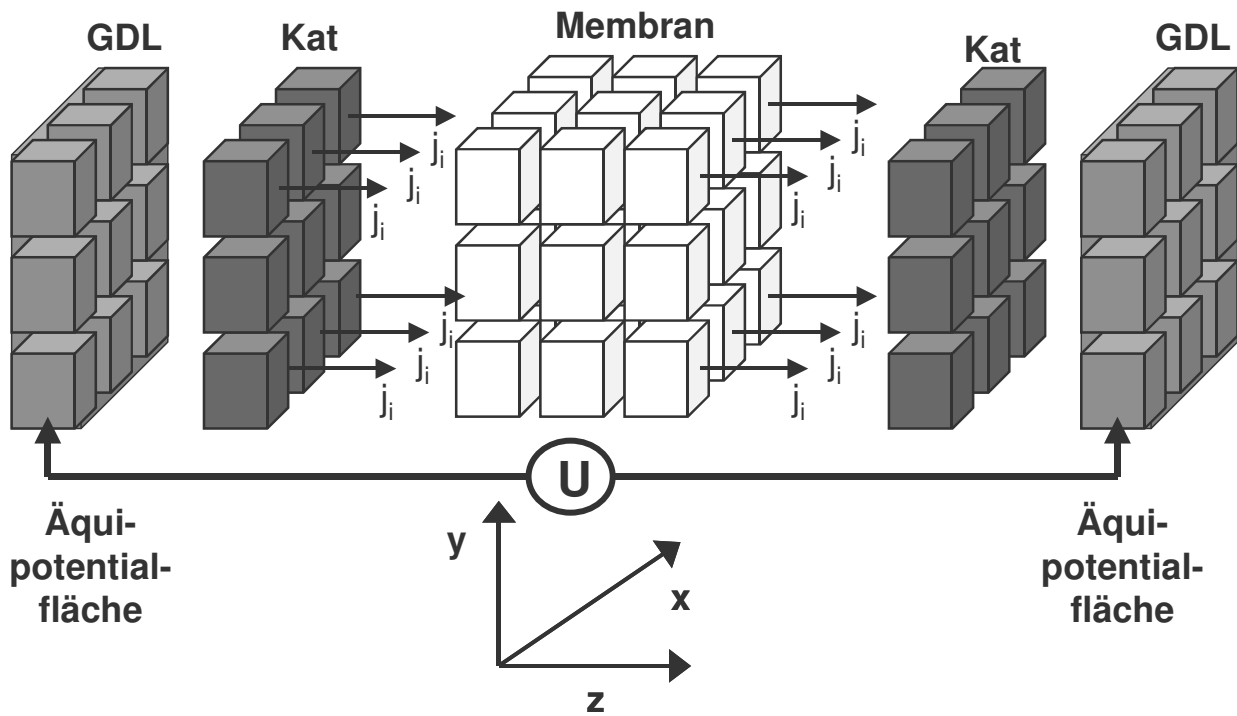


Bild 3.10: Berechnung der Stromverteilung

Beispielhaft für eine Einzellzelle wurde der Stromverlauf berechnet und ist in Bild 3.11 abgebildet. Ausgehend von der thermoneutralen Zellspannung U_{th} , die sich ergeben würde, wenn während der Reaktion keine Wärme produziert werden würde, erhält man nach Abzug der reversiblen Wärmetönung die maximal zu erreichende Spannung U_{rev} . Diese beträgt unter Standardbedingungen 1,23 V für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff. In der Realität ist nur die Leerlaufspannung U_0 messbar, da die Reaktion nicht reversibel ist und die Verluste zu einer geringeren Spannung führen. Bei U_0 beginnt die typische Stromdichte-Spannungskennlinie, die bei kleinen Stromdichten aufgrund der Durchtrittsspannungsverluste an der Anode und insbesondere an der Kathode stark abfällt. Der Verlauf dieser Kennlinie wird in diesem Bereich durch die Aktivität des Katalysators bestimmt. Daran schließen sich die Ionenleitungsverluste der Membran an, die das Verhalten der Zellspannung in einem weiten Bereich dominieren. Diese sind in Bild 3.11 mit den Kontaktierungsverlusten zu den ohmschen Verlusten zusammengefasst. Die Stofftransportlimitierungen bei hohen Stromdichten führen dazu, dass die Zellspannung steil abfällt. Diese sind meist auf Diffusionslimitierungen in den Gasdiffusionsschichten bzw. der Katalysatorschicht zurückzuführen.

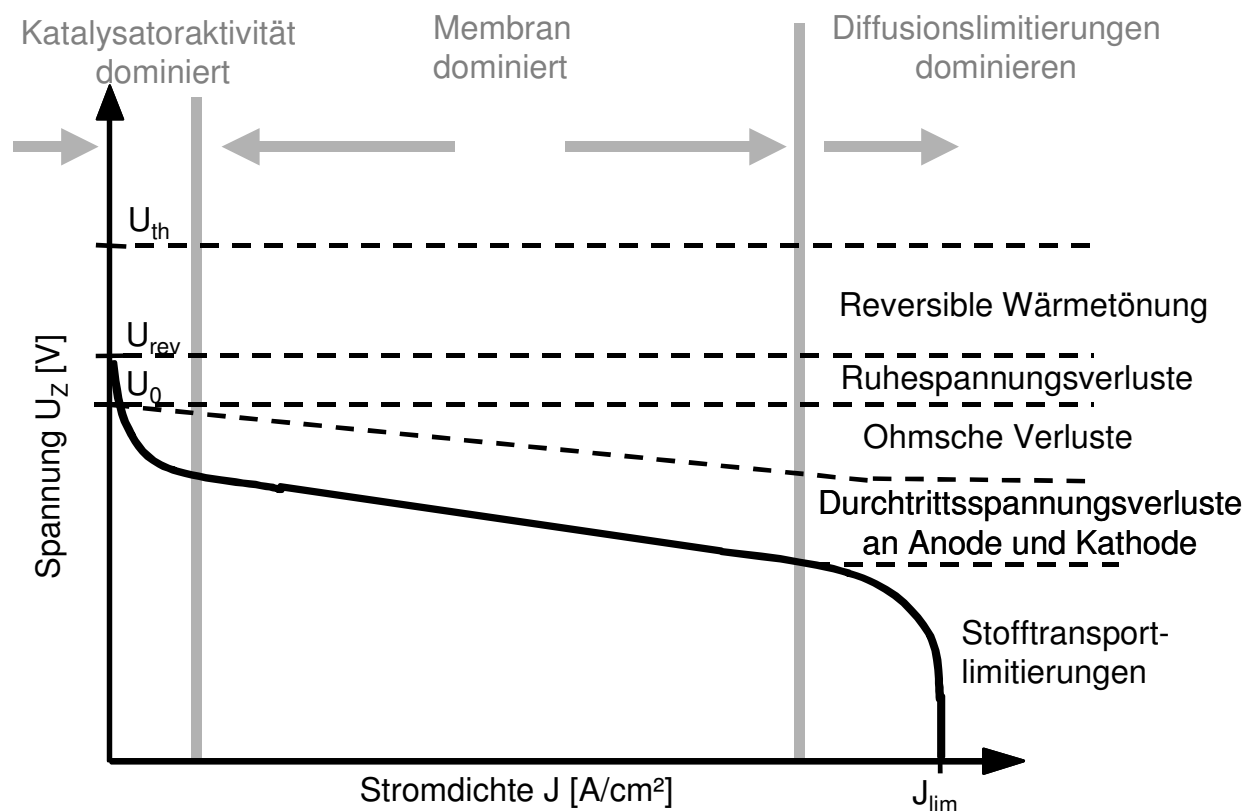


Bild 3.11: Stromdichte-Spannungskennlinie mit Spannungsverlusten (schematisch)

3.8 Parameteroptimierung

In der Literatur gibt es viele verschiedene Iterationsalgorithmen, die für nichtlineare Optimierung von verschiedenen Parametern geeignet sind. Der einfachste aber zeitintensivste Algorithmus ist die Kombination aller Möglichkeiten. Bei zum Beispiel acht zu optimierenden Parametern in einem bestimmten Intervall mit jeweils fünf Intervallelementen ergeben sich 390.625 Kombinationen. Auf einem Pentium IV mit 3,2 GHz benötigt eine dreidimensionale Berechnung einer stationären Kennlinie mit etwa 400 Elementen für die Einzelzelle ca. 30 Minuten. Um beispielsweise das Modell für verschiedene Temperaturen (30 °C, 60 °C, 90 °C) und die Variation der Befeuchtung anzupassen, wären theoretisch 67 Jahre notwendig. Aufgrund dieser Tatsache wurde ein spezieller Algorithmus gewählt, der mit wenigen Iterationen sehr gute Ergebnisse liefert. Zunächst werden für alle zu optimierenden Parameter Startwerte vorgegeben. Um diese Parameter wird dann ein frei wählbares Intervall mit einer vorgegeben Anzahl von Elementen gebildet. Mit dem ersten zu optimierenden Parameter wird dann für das angegebene Intervall der Vergleich von Simulation und Messung bei den Temperaturen 30 °C, 60 °C, 80 °C und den verschiedensten Betriebsbedingungen durchgeführt. Liegt der Parameter mit dem besten Ergebnis an einer der Intervallgrenzen, dann wird das Intervall verschoben, so dass dieser Parameter nun in der Mitte des Intervalls liegt. Lag der optimierte Parameter schon innerhalb des Intervalls, so wird entweder das Intervall verkleinert oder mit dem nächsten Parameter fortgefahren. Wurden alle Parameter wenigstens einmal optimiert, dann wird derjenige

Parameter als nächstes optimiert, der die Abweichung von Messung und Simulation am stärksten verringert hat. Hiermit wird nun so lange fortgefahren bis die Abweichung von Messung und Simulation einen gewünschten Wert unterschreitet. Mit dieser Methode konnte die Parameteroptimierung in relativ kurzer Zeit durchgeführt werden.

Folgende Parameter wurden mit Hilfe der beschriebenen Optimierung angepasst:

- Austauschstromdichte von Anode und Kathode
- Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte
- Wasserstoffdiffusion durch die Membran
- Leitfähigkeit der Membran
- Wassertransportparameter der Membran
- Flüssiger Wassertransport in der Kathode

4 Validierung der Stackmodelle

Für die Validierung der Stackmodelle wurden ausführliche Messreihen unter verschiedenen Betriebsbedingungen am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) aus Ulm durchgeführt. Da insbesondere das dynamische Verhalten der Brennstoffzelle in der Anwendung von großer Bedeutung ist, wurden neben den stationären Strom-Spannungskennlinien sehr viele dynamische Untersuchungen mit Stromrampen und Stromsprüngen vorgenommen. Zahlreiche Messreihen für die Modellvalidierung wurden bei den Temperaturen 30 °C, 60 °C und 80 °C durchgeführt.

4.1 Modellparameter

Für die Modellierung ist es besonders wichtig, alle Parameter hinreichend genau zu kennen. Leider sind einige Parameter, die für die Modellbildung notwendig sind, nicht direkt messbar, so dass diese zunächst abgeschätzt und anhand eines Optimierungsalgorithmus angepasst werden.

4.1.1 Stack

Mehrere Stacks wurden am ZSW speziell für die verschiedenen Testreihen zusammengebaut und bestanden aus 5 Zellen mit einer aktiven Fläche von je 100 cm². Sie unterscheiden sich in der verwendeten Membrandicke und der Katalysatorbeladung. Die Stacks sind wassergekühlt und die Rückkühlung erfolgt über einen Wasser-Luft-Wärmetauscher. Zusätzlich kann mit der Wasserkühlung auch der Stack vor Testbeginn auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt werden. Die Messung des zugeführten Brenngases und der Luft erfolgte über Massendurchflussmesser, um die Stoffmengen exakt bestimmen zu können. Die Befeuchtung der Gase auf der Anode und Kathode erfolgte über Direktverdampfer, um die Feuchtigkeit möglichst genau zu bestimmen und dynamisch variieren zu können.

4.1.2 Gasverteiler

Die Gasverteiler des jeweiligen Stacks sind als Bipolarplatten ausgeführt und bestehen aus Graphit. Diese sind auf Anoden- und Kathodenseite als Mäander mit 3 parallelen Kanälen und einer Nuttiefe von jeweils 1,3 mm ausgeführt. Die Bipolarplatten haben eine Länge wie Breite von 140 mm und sind 3 mm stark. Diese werden im Parallel-Gegenstrom-Prinzip betrieben, um eine möglichst homogene Stromverteilung zu erreichen. In diese Bipolarplatten sind die Kühlkanäle ebenfalls integriert. Der elektrische Widerstand und die Kontaktierungswiderstände der Gasdiffusionslagen sind gering, so dass wenig ohmsche Verluste entstehen.

4.1.3 Gasdiffusionslage

Die Gasdiffusionslage (GDL) der in den Messungen verwendeten Stacks stammt von der Firma SGL CARBON GROUP und ist vom Typ SIGRACET GDL, GDL-10 BB mit einer Dicke von 420 μm . Diese sind mit Polytetrafluorethylen versetzt um den Abtransport des insbesondere auf der Kathode entstehenden Wassers zu beschleunigen. Die wesentlichen Eigenschaften der im Modell und den Messungen verwendeten Gasdiffusionslagen sind:

Dicke der GDL:	$d_{\text{GDL}} = 420 \mu\text{m}$
Flächengewicht:	$m_{\text{sp_GDL}} = 125 \text{ g/m}^2$
Porosität:	$\epsilon = 0,84$
Luftdurchlässigkeit:	$\mu_L = 3 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$
Tortuosität wurde variiert:	$\tau = 1,5 \text{ bis } 3$
Flächenbezogener Widerstand:	$R_{\text{GDL}} = < 15 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$

4.1.4 Membran-Elektroden-Einheit

Die Membranelektrodeneinheiten der untersuchten Stacks stammen von der Firma GORE von Typ PRIMEA MESGA Serie 5620. Bei den Messreihen wurde sowohl die Dicke von 18 μm auf 35 μm als auch die Katalysatorbeladung variiert.

4.2 Messaufbau und Durchführung der Messung

Die Messungen an den verschiedenen Brennstoffzellenstacks wurden am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung in Ulm durchgeführt. Hierzu diente meist ein Teststand der Firma FuelCon vom Typ Evaluator-C. Die Datenaufzeichnung und Auswertung erfolgte über einen externen PC. Die Befeuchtung der Gase erfolgte über Direktverdampfer, um zu gewährleisten, dass auch exakt die angegebene Feuchtigkeit der dem Stack zugeführten Gase gewährleistet werden konnte.

Bei den Messungen wurden jeweils stationäre und dynamische Kennlinien des verwendeten Stacks aufgenommen. Um die stationäre Kennlinie zu ermitteln, wurden die Stromwerte nur alle 20 Minuten erhöht, um sicher zu stellen, dass alle Einschwingvorgänge abgeklungen sind und die Membranfeuchte ebenfalls einen



Bild 4.1: Teststand am ZSW

den Stacks zugeführt werden.

stationären Wert erreicht hat. Die Stromwerte bis 5 A wurden in 1 A Schritten erhöht. Ab Stromwerten von 10 A wurden die Ströme jeweils um 10 A bis zum maximal zulässigen Strom von 100 A erhöht. Unter einigen Betriebsbedingungen konnte dieser nicht erreicht werden, da bei einer Zellspannung unter 0,3 V der Strom auf ein Drittel des vorgegebenen Wertes verringert wurde, um eine irreversible Schädigung einzelner Zellen des Stacks zu vermeiden.

4.3 Vergleich von Simulation und Messung

Zur Überprüfung des Modells werden die berechneten Ergebnisse mit denen der Messungen unter verschiedenen Betriebsbedingungen verglichen. In allen in dieser Arbeit dargestellten Vergleichen von Simulation und Messungen sind die Spannungen jeweils so normiert, dass die maximale Leerlaufspannung bei ausreichender Befeuchtung 1,0 V beträgt.

Da im realen Betrieb die Parameter wie Stacktemperatur, Durchfluss, Befeuchtung und die Gasdrücke für die verschiedenen Betriebspunkte in den Messungen nicht absolut konstant gehalten werden können, werden alle diese Parameter während der Simulation sekundlich eingelesen. Insbesondere für den dynamischen Vergleich ist dies von besonderer Bedeutung, da hierbei einige Betriebsbedingungen vor den Stromsprüngen erst angepasst werden mussten, bevor dieser stattfand. Beispielsweise wurden die Durchflüsse wenige Sekunden vor der Stromerhöhung angepasst, damit dem Stack während des Stromsprungs auch genügend Reaktanden zur Verfügung stehen. Die Stacktemperatur erhöhte sich nach einem Stromsprung aufgrund der entstehenden Wärme etwas zeitverzögert, was dazu führt, dass sich einige Eigenschaften im Stack verändern. So verringert sich beispielsweise die relative Feuchte bei einer Temperaturerhöhung im Stack, was den Vorteil hat, dass mehr Wasser abtransportiert werden kann. Ist aufgrund unzureichender Befeuchtung die Protonenleitfähigkeit der Membran schon gering, dann wird die erhöhte Temperatur diesen Effekt noch verstärken und die Zellspannung wird weiter absinken. Bei hohen Temperaturen und zu geringer Befeuchtung führt dies zu Degradation im Stack oder im schlimmsten Fall zu einem Loch in der Membran, was einen kompletten Ausfall des Stacks verursacht. Zunächst werden stationäre und dynamische Kennlinien bei verschiedenen Temperaturen und ausreichender Befeuchtung verglichen.

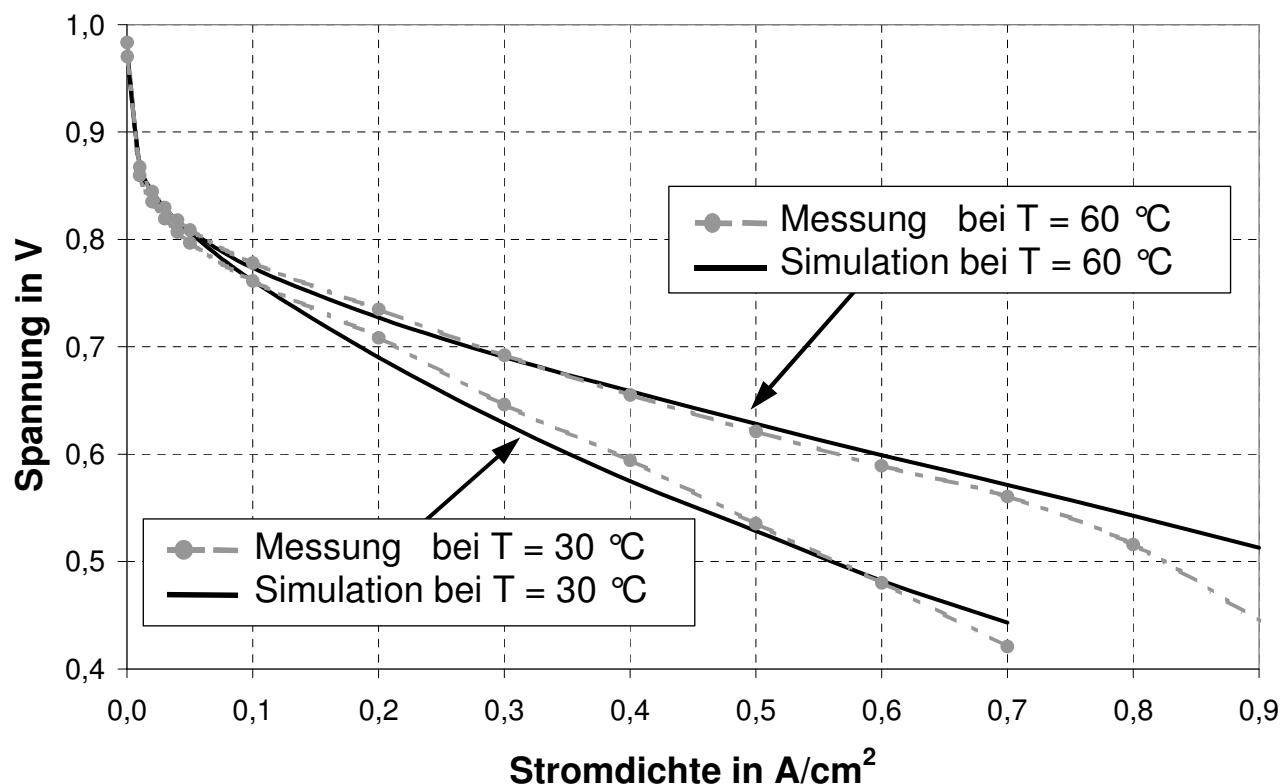
4.3.1 Unterschiedliche Temperaturen

Um zutreffende Aussagen über verschiedene Effekte machen zu können wird zunächst das Brennstoffzellenmodell mit Messungen bei 30 °C, 60 °C und 80 °C verglichen. Die Stromdichte-Spannungskennlinie wurden an einem Stack mit einer Gore Membran von 18 µm Dicke bei den in Tabelle 4.1 angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Tabelle 4.1: Betriebsparameter und Stackdaten

	Relative Feuchte	Umsatz	Druck	Katalysator Beladung
Anode	80 %	50 %	1,0 bar	0,45 mg Pt/Ru
Kathode	80 %	25 %	1,0 bar	0,4 mg Pt

Der Vergleich der stationären Kennlinien zeigt bei 30 °C (Bild 4.2) eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenem (grau gestrichelt) und berechnetem Spannungsverlauf (schwarz). Bei kleinen Strömen verringert sich die Spannung schnell, da hier die üblichen Elektrodenverluste den Verlauf dominieren. Ab einer Stromdichte von ca. 0,1 A/cm² wird der Verlauf vom Membranwiderstand entscheidend beeinflusst und die Kennlinie fällt mit etwa konstanter Steigung gleichmäßig ab. Der Bereich der Stofftransportlimitierung wird hier nicht erreicht, da bei einer Stromdichte von 0,8 A/cm² die Zellspannung einer Zelle des Stack 0,3 V unterschritten und die Messung an dieser Stelle abgebrochen wird.

**Bild 4.2:** Vergleich von Simulation und Messung bei 30 °C und 60 °C

Bei 60 °C sind die Verläufe von Messung und Simulation bis zu einer Stromdichte von 0,8 A/cm² fast identisch. Diese liegen jedoch aufgrund der höheren Katalysatoraktivität und der besseren Membranleitfähigkeit immer über der Kennlinie bei 30 °C. Erst bei Stromdichten von über 0,8 A/cm² weicht die berechnete Spannung geringfügig ab, da die Stofftransportlimitierung im Modell noch nicht so stark ausgeprägt ist wie bei der Messung.

Zusätzlich werden noch die Kennlinien bei 80 °C in Bild 4.3 verglichen. Hierbei wird deutlich, dass die Verläufe denen bei 60 °C ähnlich sind. Die Abweichung der berechneten Spannung zur gemessenen beträgt bis zu einer Stromdichte von 0,8 A/cm² weniger als 3%. Erst mit dem Beginn der Stofftransportlimitierungen verringert sich die gute Übereinstimmung geringfügig. Würde man die berechnete Spannung mit einer Einzelzelle im Stack vergleichen, bei der auch die Stofftransportlimitierungen unter diesen Betriebsbedingungen einen kleineren Einfluss hätten, so wäre die Abweichung der Kennlinien auch bei Stromdichten über 0,8 A/cm² gering.

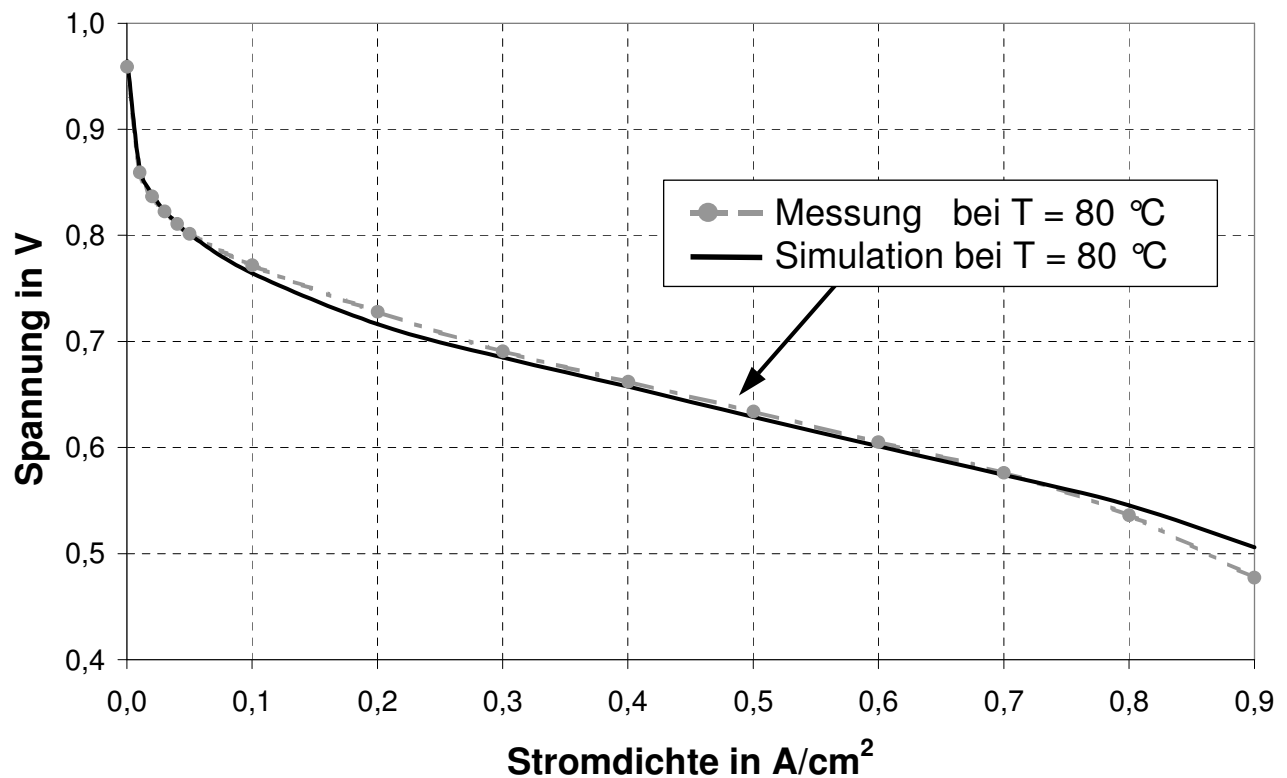


Bild 4.3: Vergleich von Messung und Simulation bei 80 °C

Im stationären Betrieb der Brennstoffzelle als Blockheizkraftwerk zur Wärmebereitstellung von Gebäuden wird die Lastanforderung in der Regel linear erhöht oder erniedrigt, um vorher optimale Betriebsbedingungen für die Brennstoffzelle einstellen zu können. Im Gegensatz dazu sind im portablen und mobilen Bereich sehr große und schnelle Lastwechsel notwendig. Daher werden für den instationären Betrieb ebenfalls Vergleichsmessungen durchgeführt, um sicher zu stellen, dass das Modell die dynamischen Effekte in der Brennstoffzelle richtig abbildet.

In Bild 4.4 variiert die Stromdichte von 0,05 A/cm² sprunghaft auf 0,20 A/cm² und dann in gleichen Schritten bis auf 0,8 A/cm². Im Bild 4.4 oben ist der Verlauf der gemessenen und simulierten Spannung dargestellt. Dabei zeigt sich, dass auch für dynamische Lastanforderungen die gemessene Spannung mit der berechneten sehr gut übereinstimmt. Gut zu erkennen sind jeweils die Spannungseinbrüche bei Stromsprüngen zu höheren

Werten und die Überschwinger zu kleineren Werten, was auf die Feuchtigkeitsänderung der Membran zurückzuführen ist und in den Kapiteln 6.1.3 und 6.3 und in [Fri02, Amp96] gezeigt wird.

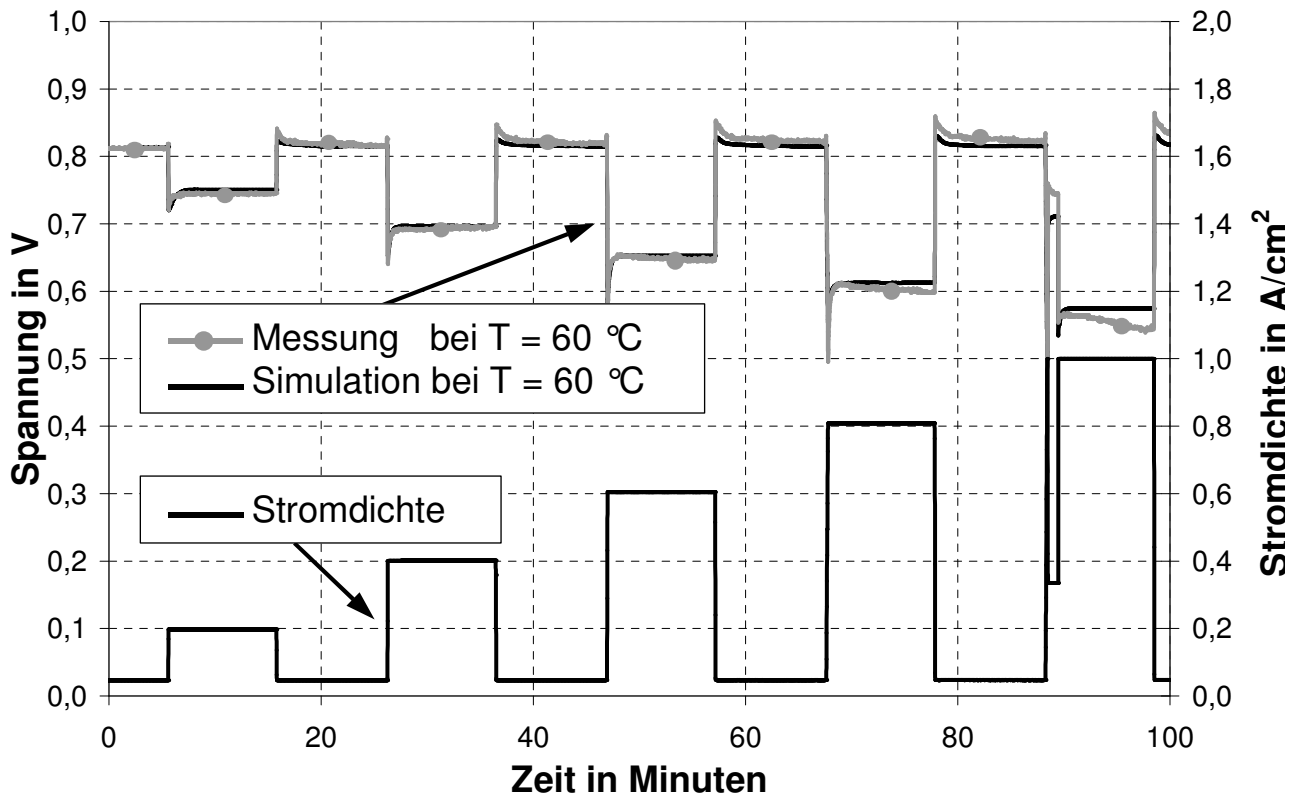


Bild 4.4: Vergleich bei 60 °C und einem dynamischen Stromverlauf

Bei etwa 90 Minuten bricht die Spannung während der Messung (Bild 4.4) so stark ein, dass die Schutzeinrichtung des Teststandes aufgrund kleiner Zellspannung eingreift und den Stackstrom auf 1/3 des vorherigen Wertes reduziert. Wenn die Spannung nach dieser Stromreduzierung dauerhaft über dem eingestellten Minimalwert bleibt, dann wird eine Minute später der Strom wieder auf den ursprünglichen Wert erhöht. Die Zellspannung bleibt dann über dem Minimalwert, was darauf zurückzuführen ist, dass die Membran bei einem Drittel der Stromdichte bereits feuchter geworden ist. Dies führt dazu, dass sich der Membranwiderstand in dieser Zeit verringert und so die Spannungsverluste über der Membran absinken. Dieser Effekt tritt in den weiteren Diagrammen ebenfalls auf.

Um die Zeitdauer abschätzen zu können, ist der Verlauf eines Stromsprungs in Bild 4.5 vergrößert dargestellt. Hier ist gut zu erkennen, dass bei einem Stromsprung von 0,05 A/cm² auf 0,6 A/cm² die Spannung zunächst auf 0,55 V abfällt und ab hier bis auf 0,66 V ansteigt. Der Stromsprung beginnt bei 47 Minuten und nach ca. einer Minute ist die Spannung wieder stationär. Die Dauer dieser Zeitspanne wird maßgeblich von folgenden Effekten beeinflusst. Zum einen muss genügend Wasser während der Reaktion entstehen, das von der Membran aufgenommen werden kann. Zum anderen muss es möglich sein, durch die Rückdiffusion genügend Wasser von der Kathodenseite in die komplette

Membran und zur Anodenseite zu transportieren. Diesem Wassertransport Richtung Anode steht der Drag-Effekt aufgrund des erhöhten Stromes entgegen. Insgesamt gesehen erhöht sich der Wassergehalt der Membran und der Widerstand verringert sich vom Beginn des Stromsprungs bis zum stationären Zustand unter diesen Betriebsbedingungen um bis zu 50 %.

Bei späteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass bei dünneren Membranen ($d \leq 18 \mu\text{m}$) die Befeuchtung mit Hilfe des während der Reaktion entstehenden Wassers schneller abläuft und sich die stationäre Spannung schneller einstellt.

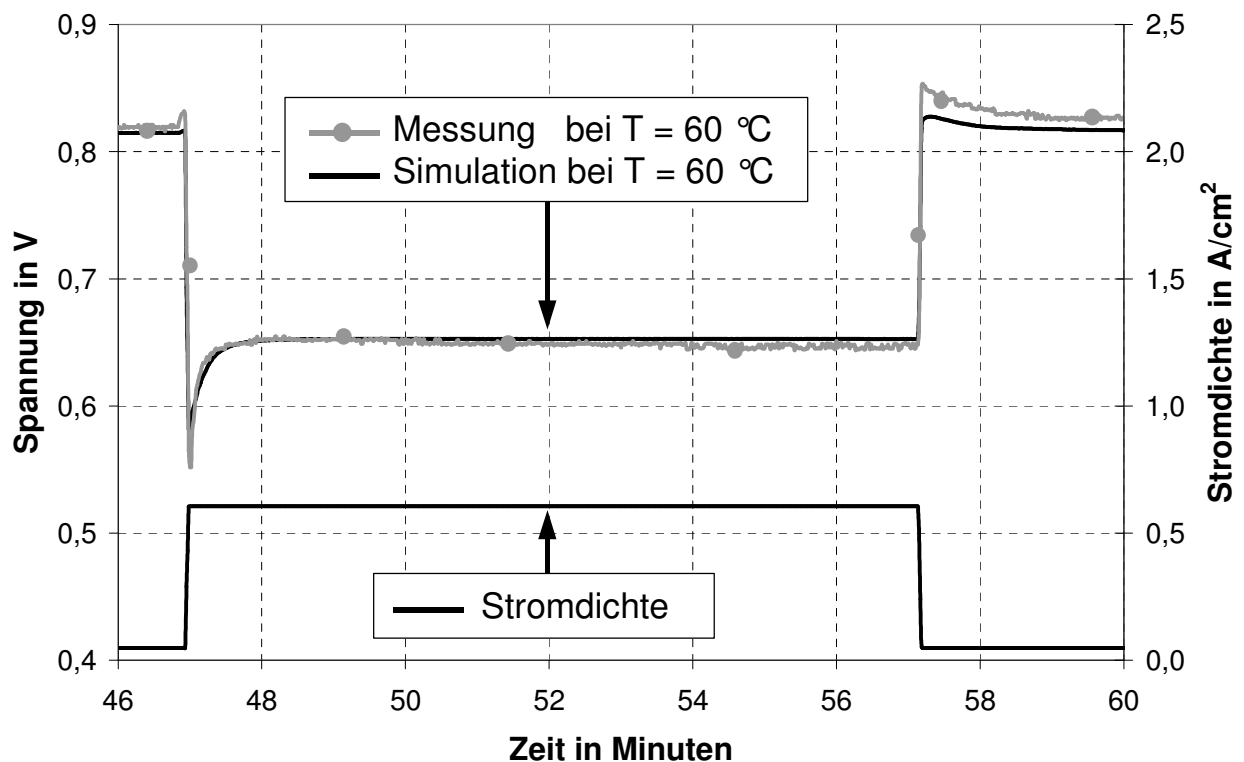


Bild 4.5: Stromverlauf bei 60 °C vergrößert dargestellt

Ähnliche Ergebnisse ergeben sich unter diesen Betriebsbedingungen auch für 80 °C, wie in Bild 4.6 dargestellt ist. Bei dieser Messung wird der Umsatz auf der Kathode nicht konstant gehalten, so dass die Feuchte innerhalb des Stacks und auch der Sauerstoffpartialdruck variieren. Die Folge davon ist, dass sich flüssiges Wasser im Stack ansammelt und dadurch die Zellspannung sich nach dem Stromsprung einpendeln kann. Die exakte Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Kennlinie ist nicht möglich, da das flüssige Wasser nicht kontinuierlich, sondern in unregelmäßigen Abständen aus dem Stack transportiert wird. Dies zeigt sich in den Verläufen der gemessenen als auch berechneten Spannung, die trotz der sich ändernden Betriebsbedingungen weitestgehend übereinstimmen.

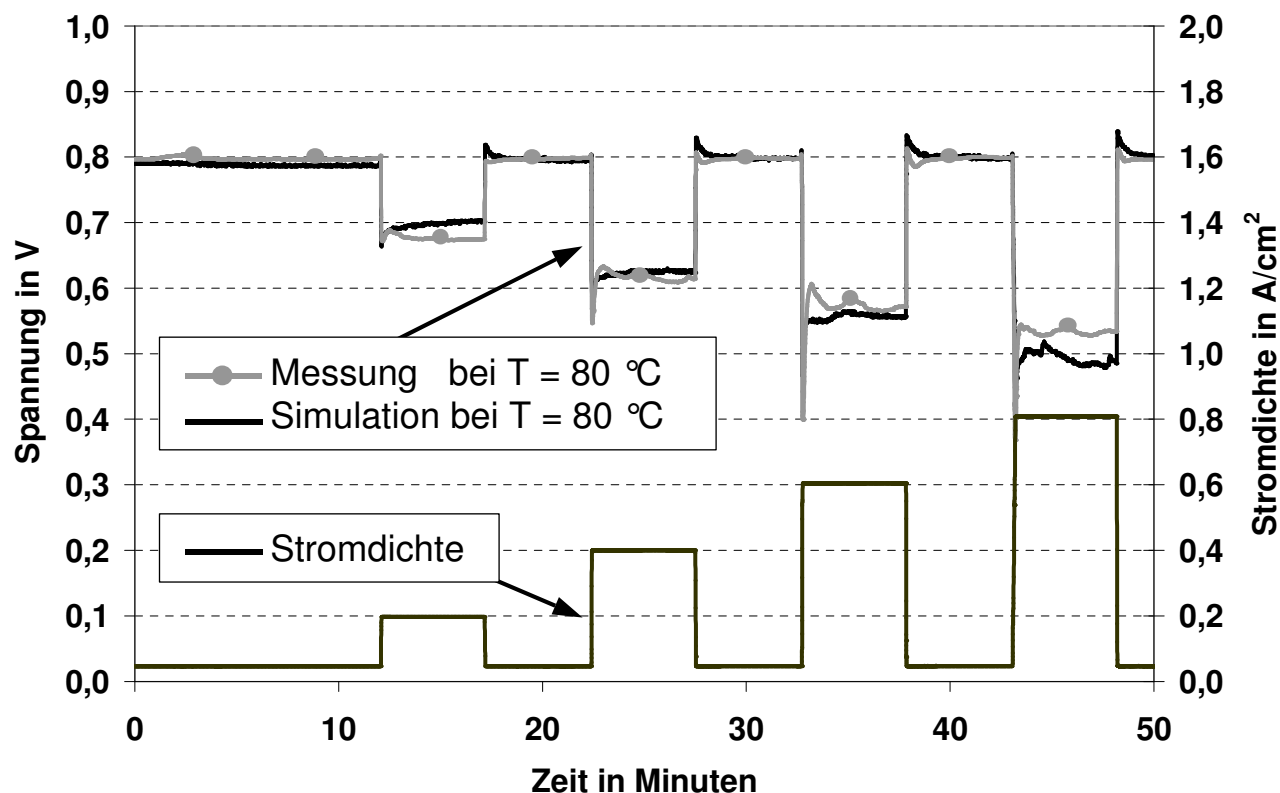


Bild 4.6: Vergleich bei 80 °C und einem dynamischen Stromverlauf

4.3.2 Variation der Befeuchtung

Der Einfluss der Befeuchtung ist sehr stark von den Membraneigenschaften abhängig. Die folgenden Vergleichsmessungen wurden an einem Stack mit einer Membrandicke von 35 μm und einer Temperatur von 80 °C unter den in Tabelle 4.2 angegebenen Betriebsbedingungen durchgeführt.

Tabelle 4.2: Betriebsparameter und Stackdaten

	Umsatz	Druck	Kat. Beladung
Anode	50 %	1,0 bar	0,40 mg Pt 0,20 mg Ru
Kathode	25 %	1,0 bar	0,6 mg Pt

Die gemessenen und berechneten Kennlinien in Bild 4.7 zeigen, dass mit geringer werdender Befeuchtung der zugeführten Gase die Stromdichte-Spannungskennlinie steiler abfällt. Bei 98 % relativer Feuchte ist die gemessene Kennlinie bei kleinen Stromdichten etwas höher als die mit dem Modell berechnete. Erst ab einer Stromdichte von 0,6 A/cm² stimmen beide Kennlinien sehr gut überein. Bei verringerter Befeuchtung von 42 % auf der Kathode sind die gemessenen und berechneten Ergebnisse für kleine Stromdichten fast identisch. Erst bei höheren Stromdichten kann es zu kleinen Abweichungen kommen, da

für die Membranfeuchte im Modell auf der Kathodenseite ein etwas zu hoher Wert berechnet wird. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich für eine Befeuchtung von 42 % für Wasserstoff und Luft. Insgesamt ist zu erkennen, dass der Einfluss der Befeuchtung im Modell sehr gut nachgebildet wird.

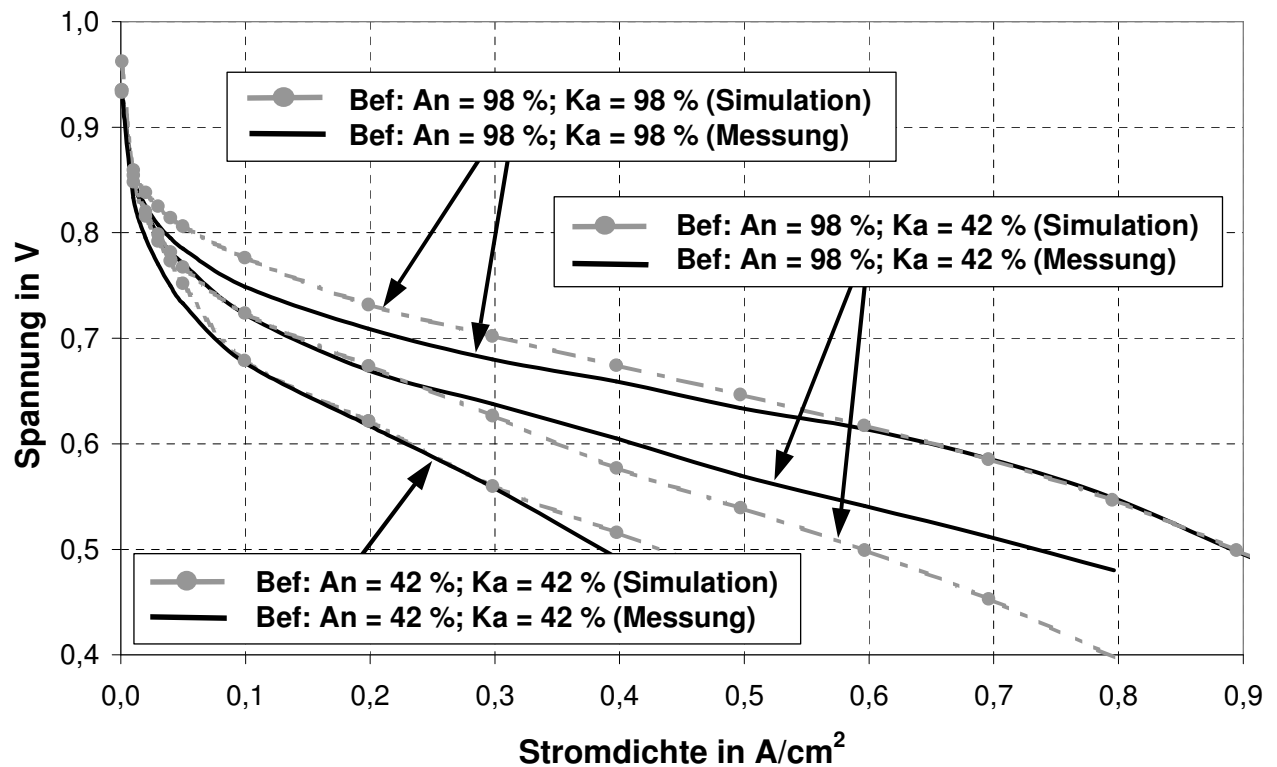


Bild 4.7: Variation der Befeuchtung bei 80 °C

5 Einfluss von Betriebsbedingungen und Materialparameter auf das Zellverhalten

Für die Weiterentwicklung von Brennstoffzellen ist es von entscheidender Bedeutung deren Verhalten sehr genau zu kennen, mit dem Ziel die maximale Leistung und den maximalen Wirkungsgrad unter den verschiedensten Betriebsbedingungen erreichen zu können. Ein weiteres wichtiges Ziel ist es, kritische Betriebsbedingungen mit Hilfe der durchgeführten Berechnungen zu vermeiden, um eine hohe Lebensdauer und Zuverlässigkeit der System zu erhalten. Zusätzlich können mit Hilfe von Berechnungen die Einflüsse verbesserter Materialparameter untersucht und bewertet werden. Nachfolgend werden die Einflüsse der Betriebsbedingungen und der Materialparametern auf das Zell- und Stackverhalten dargestellt.

5.1 Einfluss der Befeuchtung auf das stationäre Betriebsverhalten

Der Einfluss der Befeuchtung auf das Betriebsverhalten wird bei einem Stack mit einer 100 cm^2 GORE Membran von Typ PRIMEA MESGA Serie 5620 (Dicke $35\text{ }\mu\text{m}$) hier nur für $60\text{ }^\circ\text{C}$ und $80\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt, da der Einfluss der Befeuchtung bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ relativ gering ist. Dies liegt an dem geringen Sättigungsdampfdruck bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ von nur $42,5\text{ mbar}$ gegenüber $199,3\text{ mbar}$ und $474,6\text{ mbar}$ $80\text{ }^\circ\text{C}$. So geschieht die Befeuchtung der Membranen bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ fast ausschließlich durch das entstehende Produktwasser.

Bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die relative Feuchte auf der Anode und Kathode während der Messungen zwischen $0\text{ }\%$ und $98\text{ }\%$ variiert (Bild 5.1). Bei einer relativen Feuchte der Anode und Kathode von $98\text{ }\%$ ergibt sich die beste Kennlinie. Die Leerlaufspannung bei unterschiedlicher Befeuchtung ändert sich kaum. Insbesondere bei hohen Stromdichten ist der Membranwiderstand kleiner gegenüber den Messungen mit geringerer Befeuchtung. Wird die Befeuchtung auf der Kathode auf $42\text{ }\%$ verringert, so fällt die Spannung ab einer Stromdichte von $0,01\text{ A/cm}^2$ steiler ab. Bei weiterer Reduzierung der Kathodenbefeuchtung auf $0\text{ }\%$ fällt die Spannung auch bei kleinen Stromdichten sehr schnell ab und bricht bei einer Stromdichte von $0,1\text{ A/cm}^2$ vollständig ein. Wird zusätzlich die Feuchte auf der Anodenseite von $98\text{ }\%$ auf $42\text{ }\%$ bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Bild 5.1) und Befeuchtung der Kathode auf $42\text{ }\%$ reduziert, so ist die Spannung für jeden Messpunkt immer unter der Spannung bei optimaler Anodenbefeuchtung.

Bei einer Stacktemperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Bild 5.2) ergeben sich prinzipiell ähnliche Verläufe, allerdings hat die Reduzierung der Befeuchtung auf der Kathodenseite einen stärkeren Einfluss auf das Spannungsverhalten als auf der Anodenseite. Insbesondere bei optimaler

Befeuchtung der Kathode verschlechtern sich die Kennlinien kaum, wenn die Befeuchtung auf der Anodenseite auf 37 % und auf 0 % reduziert wird. Bei maximaler Kathodenbefeuchtung kann diese Membran offensichtlich durch Wasserrückdiffusion auf die Anodenseite ausreichend feucht gehalten werden. Zusätzlich entsteht natürlich bei der Reaktion noch Wasser, das ebenfalls zur Befeuchtung dient. Dieser Effekt und die Wasserverteilung werden im Kapitel 5.1.2 und 6.1 noch genauer untersucht

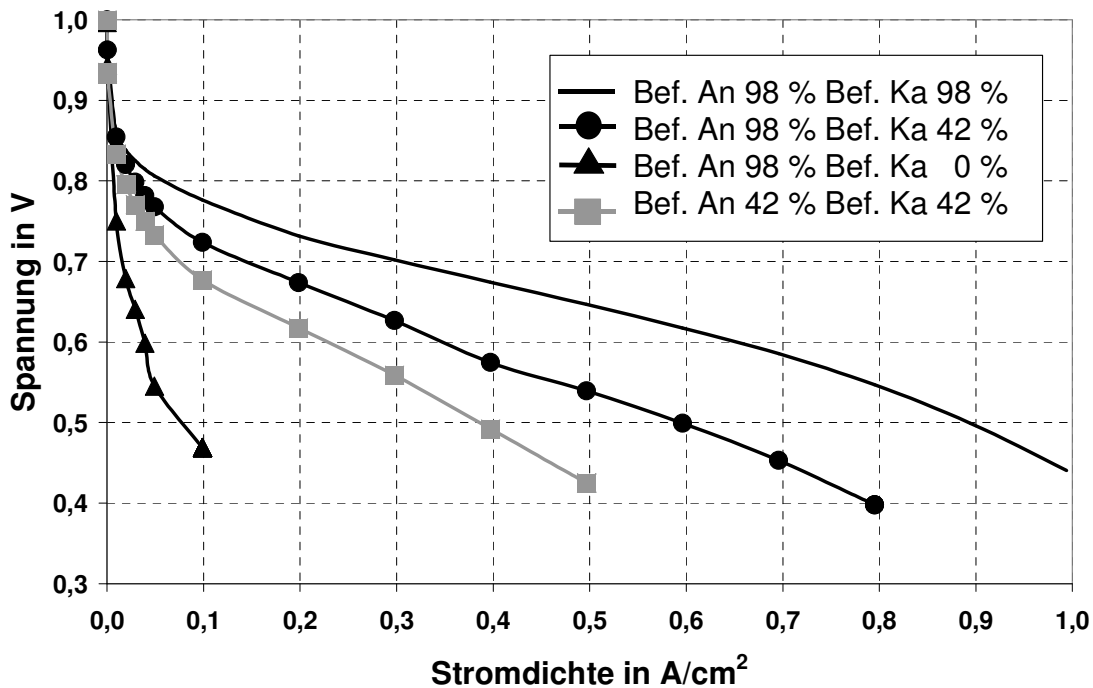


Bild 5.1: Einfluss der Befeuchtung bei 80 °C (Messung)

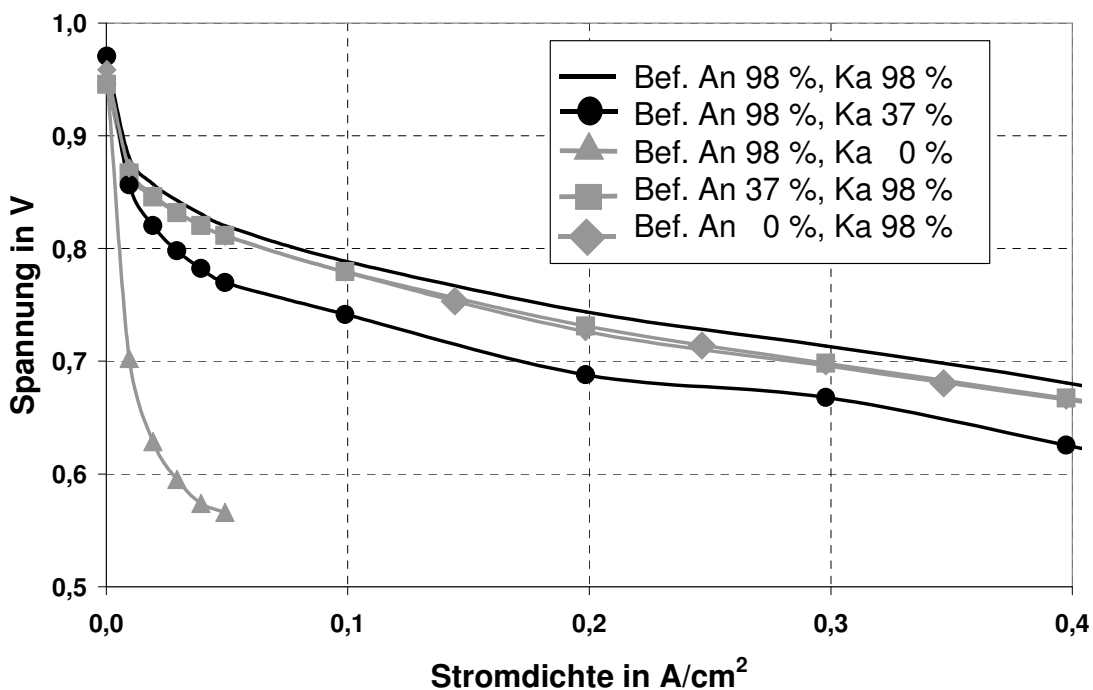


Bild 5.2: Einfluss der Befeuchtung bei 60 °C (Messung)

Bei den im Folgenden dargestellten Ergebnissen stellt die x-y-Ebene jeweils die Ebene der Zellfläche in den verschiedenen Schichten des Stacks dar (Bild 5.3). Werden Zusammenhänge in Richtung der Schichtdicke dargestellt, so sind diese parallel zur Schichtdicke und liegen in der x-z-Ebene oder y-z-Ebene.

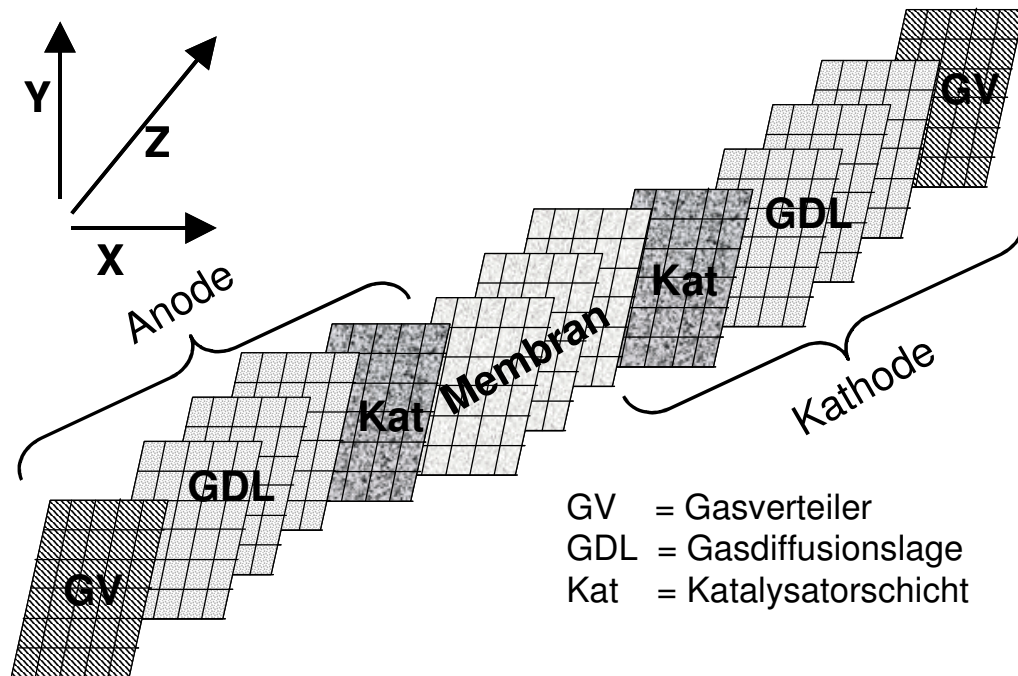


Bild 5.3: Modellübersicht mit Koordinatenbeschreibung

5.1.1 Stromdichteverteilung bei optimaler Befeuchtung

Die Befeuchtung hat entscheidenden Einfluss auf die Stromdichteverteilung in der Zelle. Bei einer relativen Feuchte von 98 % auf der Anoden- und Kathodenseite wird die Membran über der kompletten Zellfläche gut befeuchtet und die Stromdichteverteilung ist daher homogen (Bild 5.4). Bei einer mittleren Stromdichte von 1 A/cm^2 ergeben sich lediglich Abweichungen bis zu $0,95 \text{ A/cm}^2$ (Luftreinlass) bzw. $1,05 \text{ A/cm}^2$ (Luftauslass). Die Folgen davon sind geringe Membranverluste, die zu einer hohen Zellspannung für diesen Betriebspunkt führen.

5.1.2 Stromdichteverteilung bei zu geringer Befeuchtung

Bild 5.5 zeigt die Stromdichteverteilung bei einer mittleren Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$. Die Befeuchtung auf der Kathodenseite beträgt 42 % und die der Anodenseite 98 %. Die Stromdichte variiert unter diesen Bedingungen von ca. $0,4$ bis $1,1 \text{ A/cm}^2$, was dazu führt, dass die Verluste der Membran deutlich höher sind als bei optimaler Befeuchtung. Diese Verluste führen zu einer Reduzierung der Zellspannung von $0,55 \text{ V}$ bei optimaler Befeuchtung und auf $0,42 \text{ V}$ bei zu geringer Befeuchtung, was anhand der U-I-Kennlinien (Bild 5.1) zu erkennen ist.

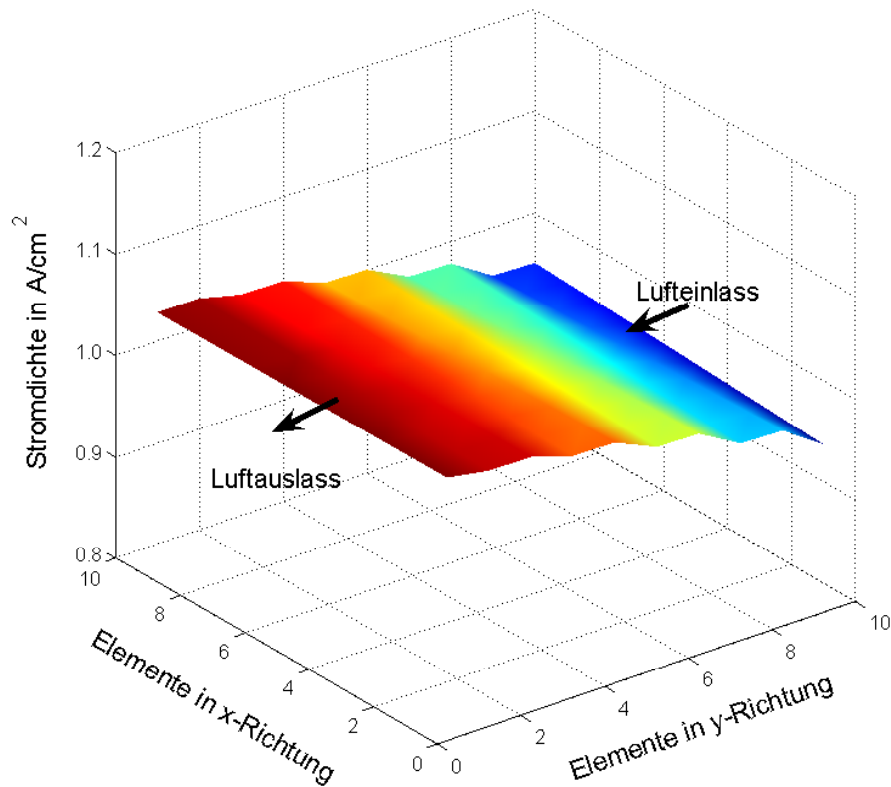


Bild 5.4: Stromdichteverteilung bei optimaler Befeuchtung (relative Feuchte 98 %)

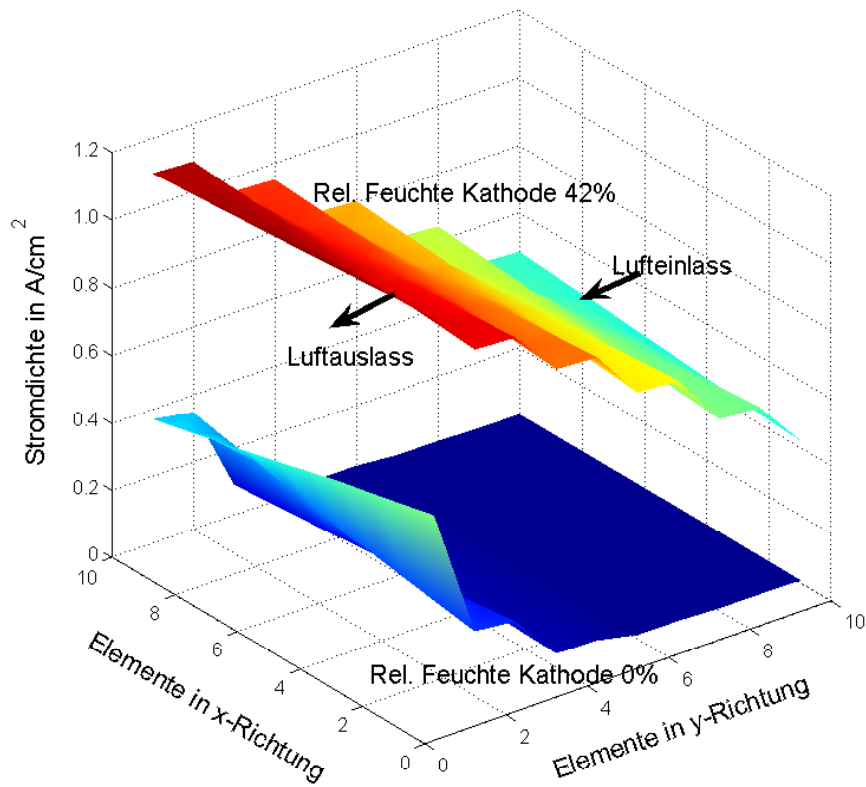


Bild 5.5: Stromdichteverteilung bei einer rel. Feuchte der Kathode von 42 % bzw. 0 %

Bei einer relativen Feuchte von 0 % auf der Kathodenseite (Bild 5.5 unten) ist nur noch eine mittlere Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ bei 0,5 V zu erreichen. Hinzu kommt, dass die Stromdichteverteilung stark variiert. An dem Gaseinlass der Anode werden noch Stromdichten von etwa $0,4 \text{ A/cm}^2$ aufgrund der Befeuchtung des Wasserstoffs erreicht. Die Stromdichte verringert sich sehr schnell auf unter $0,01 \text{ A/cm}^2$ entlang des mäanderförmigen Gasverteilers. Ursache ist die unbefeuchtete Luftzufuhr auf der Kathodenseite, die zu einem geringen Wassergehalt der Membran und der daraus resultierenden geringen Leitfähigkeit fast über der gesamten Zellfläche führt. Die trocken einströmende Luft bewirkt ein Austrocknen der Membran entlang des Gasverteilers auf der Kathode. Der hohe Membranwiderstand (Bild 5.6) führt in diesem Bereich zu einer kleinen Stromdichte. Die Folge davon ist, dass in diesen Bereichen keine Feuchtigkeit durch Wasserproduktion entsteht, die das Austrocknen der Membran verhindern würde. Diese Effekte ziehen sich fast komplett entlang des Gasverteilers auf der Kathode, was in Bild 5.7 unten zu erkennen ist. Erst in der Nähe des Gasauslasses steigt die Stromdichte (Bild 5.5) an und führt auch zu einem steigenden Wasserdampfpartialdruck im Gasverteiler (Bild 5.7).

Bei einer mittleren Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$ und einer relativen Feuchte von 42 % steigt der Wasserdampfpartialdruck von ca. 0,2 bar im Gasverteiler auf der Kathode bis zum Gasauslass an und erreicht 0,35 bar (Bild 5.7). Entlang des mäanderförmigen Gasverteilers stellt sich eine zunehmende Befeuchtung der Membran ein, was den Membranwiderstand verringert bzw. die Protonenleitfähigkeit erhöht.

Bei 0 % relativer Feuchte auf der Luftseite ist die erreichbare Stromdichte im Mittel nur $0,04 \text{ A/cm}^2$ und die Stromdichteverteilung, wie bereits beschrieben, sehr unterschiedlich. Das führt dazu, dass der Wasserdampfpartialdruck auf der Kathodenseite nur langsam aufgrund der ungleichen Stromdichteverteilung und der damit verbundenen Wasserproduktion ansteigt (Bild 5.7 unten). Daraus resultieren höhere Verluste, die zu einer Reduzierung der Zellspannung führen.

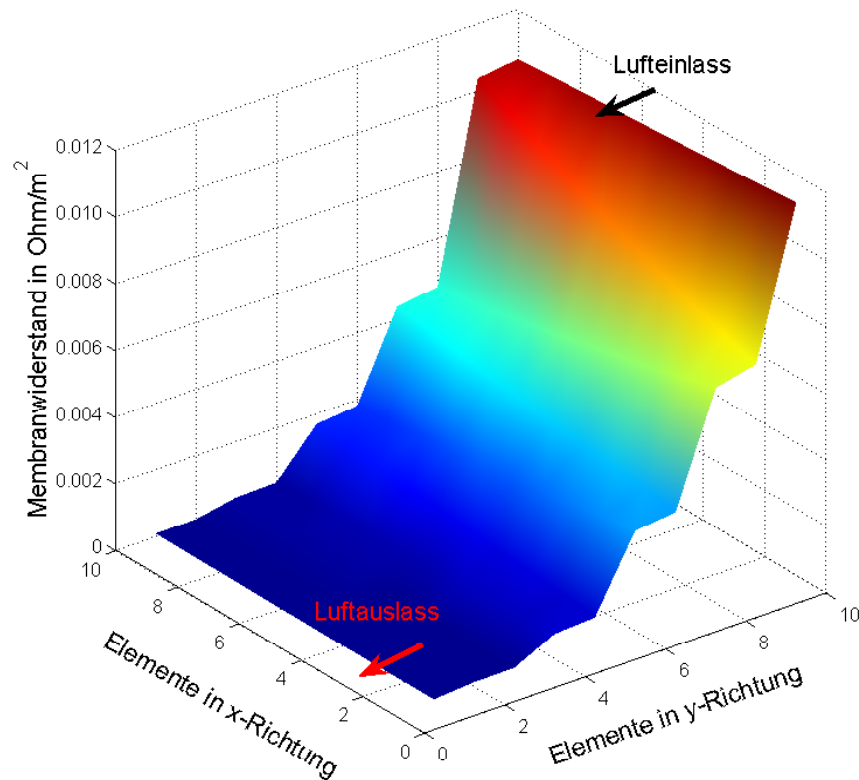


Bild 5.6: Widerstandsverlauf der Membran bei 0 % relativer Feuchte an der Kathode

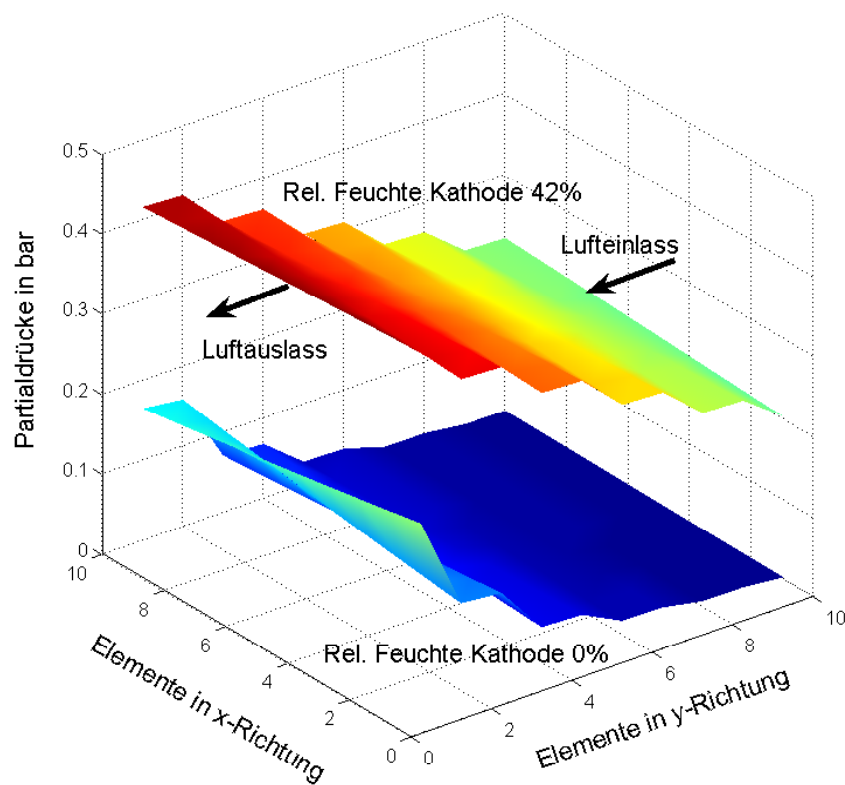


Bild 5.7: Wasserdampfpartialdruck im Gasverteiler der Kathode bei einer relativen Feuchte der Kathode von 42 % bzw. 0 %

5.2 Einfluss der Stöchiometrie

Die Stöchiometrie bezeichnet die Menge an Reaktionspartnern, die rechnerisch für die Reaktion benötigt wird. Da es bei Brennstoffzellen nicht möglich ist einen Umsatz von 100 % zu erreichen, was einer Stöchiometrie von eins entsprechen würde, muss diese mit höherer Stöchiometrie betrieben werden. Im Betrieb beträgt die Stöchiometrie typischerweise auf der Kathodenseite mit Luft 4,0 und auf der Anodenseite 1,2 für reinen Wasserstoff.

Bei einer relativen Feuchte der Anode von 30 % und der Kathode von 80 % wurde die Stöchiometrie experimentell bei 30 °C, 60 °C und 80 °C variiert. Im Bild 5.8 und Bild 5.9 sind jeweils die Zellen mit der höchsten und niedrigsten Zellspannung für 60 °C dargestellt. Dabei wurde bei einer konstanten Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ der Kathodenumsatz von 20 % bis auf 50 % in 5 % Schritten und anschließend in 2 % Schritten bis 56 % erhöht (Bild 5.8). Bei einem Umsatz von 20 %, was einer Stöchiometrie von fünf entspricht, erreichen alle Zellen des Stacks noch über 0,75 V. Bei steigendem Umsatz sinkt die Zellspannung aller Zellen zunächst relativ gleichmäßig bis zu einem Umsatz von 45% ab. Ab einem Umsatz von 50 % driften die Zellspannungen der Zellen stark auseinander und bei 56 % Umsatz liegt diese bei einer Zelle schon kurzzeitig bei 0,2 V. Bei relativ hohen Umsätzen ist es nicht mehr möglich, das entstehende Wasser aus der Zelle zu transportieren und es kommt zu Stofftransportlimitierungen in den Zellen. Unter diesen Bedingungen werden viele der möglichen Reaktionszentren durch flüssiges Wasser blockiert. Diese Reaktionszentren werden kurzzeitig inaktiv oder blockiert und anschließend wieder vom flüssigen Wasser befreit, was dazu führt, dass die Zellspannung bei gleicher Stromdichte stark schwankt.

Reduziert man bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ die Stöchiometrie dagegen auf der Anode (Bild 5.9), so bleibt die Spannung bis zu einem Umsatz von 80 % nahezu konstant. Ab diesem Wert verringert sich die Zellspannung aller Zellen noch gleichmäßig bis zu einem Umsatz von 96 %. Ab hier beginnen dann die Zellspannungen deutlich voneinander abzuweichen, bis die Spannung bei einem Umsatz größer 98 % vollständig einbricht. Erst bei diesem Umsatz verringern sich die Reaktionszentren aufgrund des geringen Wasserstoffpartialdruckes und vermutlich noch auf der Anode auskondensiertes Wasser so stark, dass ein weiterer Betrieb unter diesen Bedingungen nicht möglich ist.

Bei Reduzierung der Stöchiometrie auf der Anodenseite ergeben sich ähnliche Effekte bei 30 °C und 80 °C. Bei Verringerung der Stöchiometrie auf der Kathodenseite bei 30 °C schwanken die Zellspannungen bei gleicher Stöchiometrie stärker und brechen schon eher zusammen als bei 60 °C. Dagegen lässt sich bei 80 °C das Produktwasser leichter aus der Zelle abtransportieren, so dass hier leicht höhere Umsätze erreicht werden können, bevor die Zellspannung variiert.

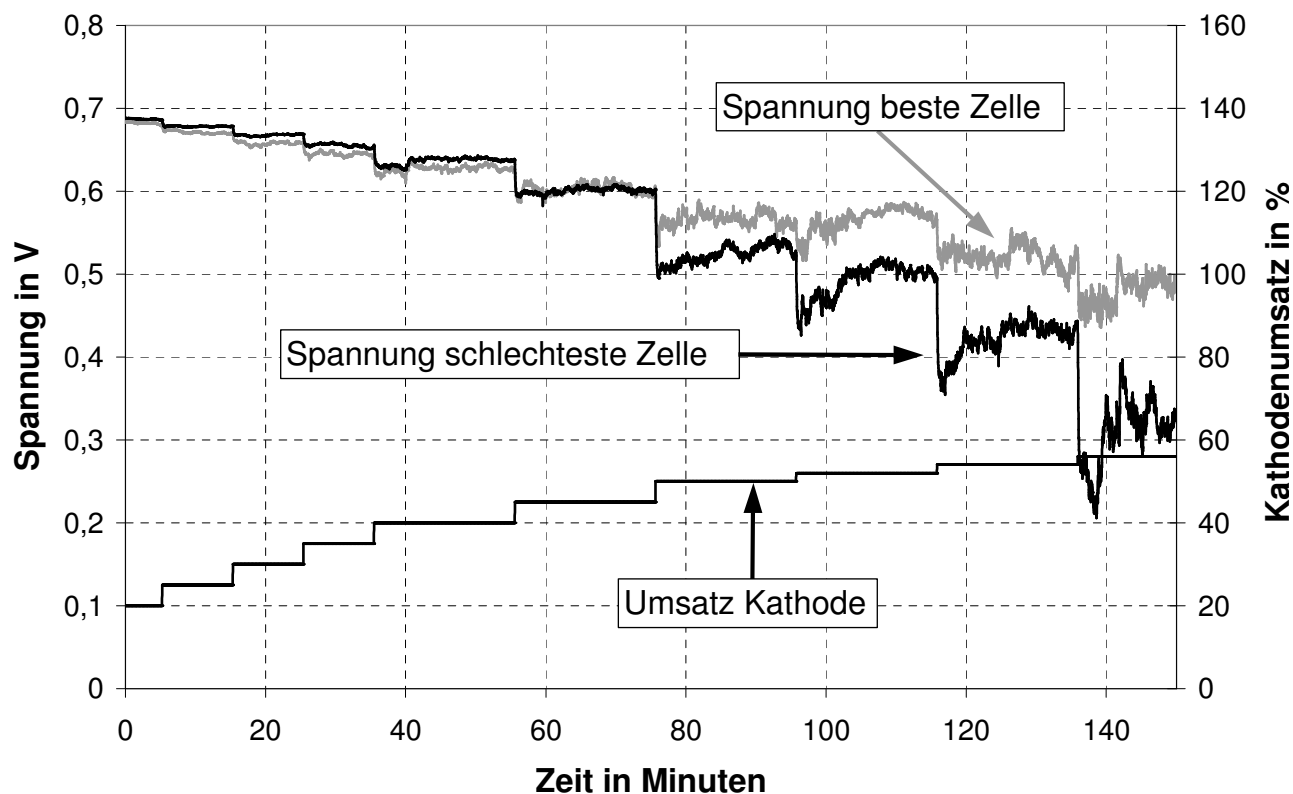


Bild 5.8: Einfluss der Stöchiometrie auf der Kathodenseite (Messung)

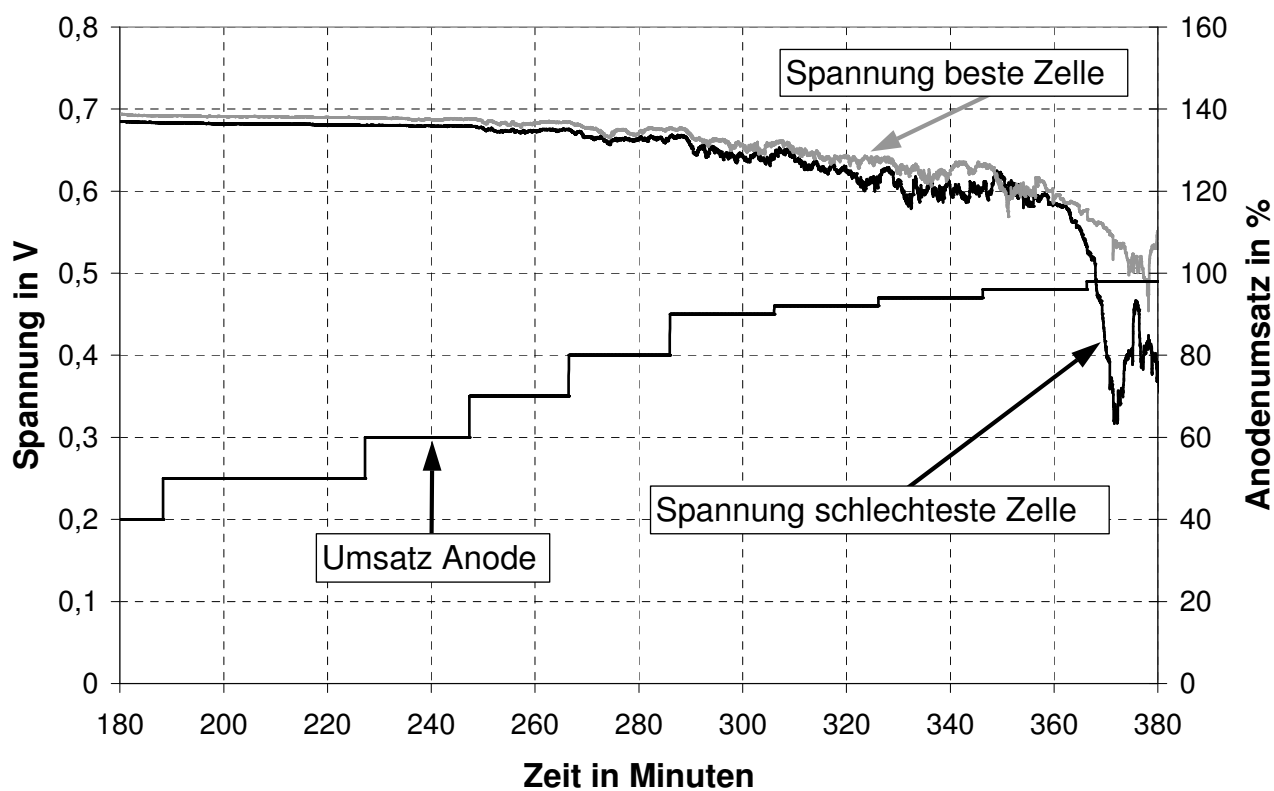


Bild 5.9: Einfluss der Stöchiometrie auf der Anodenseite (Messung)

5.3 Variation der Drücke

Der Wirkungsgrad und die Leistungsdichte eines Brennstoffzellenstacks können durch Druckerhöhung der zugeführten Gase gesteigert werden. Zu beachten ist hierbei, dass die Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathodenseite nicht zu groß werden, da dies zur Zerstörung der Membran führt. Zusätzlich ist für Brennstoffzellensysteme zu beachten, dass der Wirkungsgrad des Stacks bei einer Druckerhöhung zwar ansteigt, allerdings auch die Energie, die für die Zuführung der Gase benötigt wird. Für Temperaturen von 30 °C, 60 °C und 80 °C wurden Messungen bei einem Absolutdruck von 1,0 und 2,0 bar durchgeführt. Bei diesen Messungen lag die relative Feuchte jeweils bei 80 % und die Stöchiometrie der Anode betrug zwei und der Kathode vier. Zur besseren Übersicht sind in Bild 5.10 nur die Verläufe bei 30 °C und 80 °C dargestellt, da sich die Kennlinie bei 60 °C nicht wesentlich von der bei 80 °C unterscheidet. Die Spannungssteigerung durch die Druckerhöhung bei 80 °C beträgt ca. 5 bis 10 % je nach Betriebspunkt. Dies ergibt sich zum einen aus der höheren Leerlaufspannung bei größerem Druck (Gl. 3.38) und zum anderen aus dem erhöhten Partialdruck an der Anode und Kathode (Gl. 3.40, Gl. 3.41), was die Verluste an den Elektroden verringert.

Bei diesen Betriebsbedingungen lässt sich die Stromdichte nicht steigern, da es ab $0,9 \text{ A/cm}^2$ zur Spannungsreduzierung aufgrund der Stofftransportlimitierung kommt. Bei detaillierter Analyse des dynamischen Spannungsverlaufs kann unter anderem aufgrund stark schwankender Zellspannung auf viel flüssiges Wasser an der Kathode (insbesondere bei 2,0 bar) geschlossen werden.

Dies kann wie folgt erklärt werden. Bei einem Absolutdruck von 1,0 bar ist der Volumenstrom auf der Kathode durch die Zelle fast doppelt so hoch wie bei 2,0 bar bei gleicher Stöchiometrie und Massenstrom. Bei einer relativen Feuchte von 80 % ergibt sich hierfür ein Wasserdampfpartialdruck von 0,37 bar, wobei der Sättigungsdampfdruck bei 0,47 bar liegt. Um das Wasser aus der Zelle komplett gasförmig abtransportieren zu können, darf der Wasserdampfpartialdruck nicht den Sättigungsdampfdruck erreichen. Bei einem Druck der zugeführten Gase von 1,0 bar erreicht der Wasserdampfpartialdruck theoretisch am Gasausgang 0,42 bar, was noch unter dem Sättigungsdampfdruck liegt. Dennoch kann und wird unter diesen Betriebsbedingungen auch flüssiges Wasser an einigen Stellen im Stack vorhanden sein. Aufgrund des geringeren Volumenstroms bei 2,0 bar gegenüber 1 bar ist es nicht möglich, das komplette Wasser gasförmig abzuführen. Unter diesen Umständen verhindert das sich ansammelnde flüssige Wasser die Gasdiffusion und es kommt trotz höheren Systemdrucks ebenfalls zu Transportlimitierungen oberhalb einer Stromdichte von $0,9 \text{ A/cm}^2$.

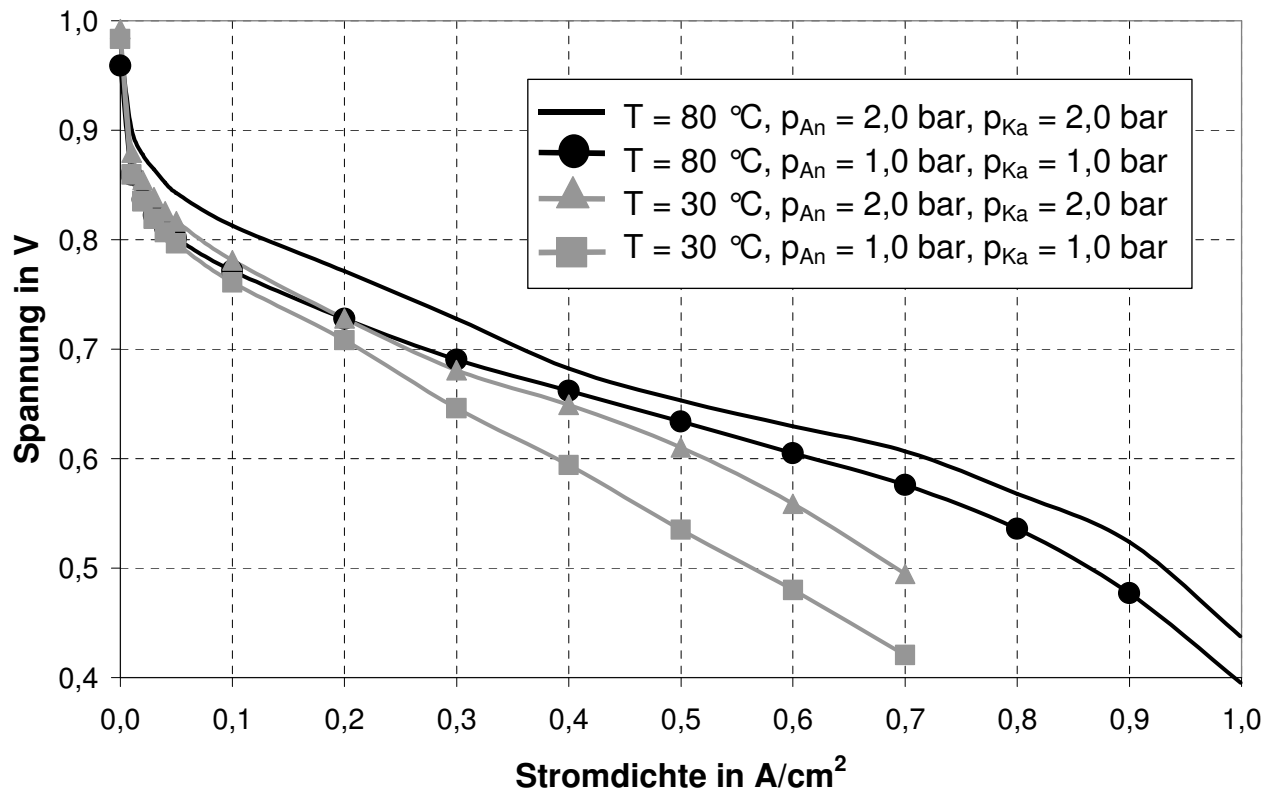


Bild 5.10: Einfluss der Druckerhöhung bei verschiedenen Temperaturen (Messung)

Bei einer Temperatur von 30 °C (Bild 5.10) ist die Kennlinie bei 2,0 bar in zwischen 5 % und 20 % höher gegenüber der bei 1,0 bar. Der steilere Abfall im Vergleich zur 80 °C Kennlinie liegt an der geringeren Membranleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und der geringeren katalytischen Aktivität [Lau01]. Ab einer Stromdichte von 0,7 A/cm² fiel die Spannung mindestens einer Zelle unter 0,3 V, so dass hier auf die Messung höherer Stromdichten verzichtet wurde, um einzelne Zellen des Stacks nicht durch Überbeanspruchung zu schädigen.

5.3.1 Relative Feuchte der zugeführten Gase von 40 %

Der Einfluss der Druckerhöhung bei gleichbleibender Stöchiometrie wirkt sich auch auf das Feuchteverhalten der Gase in den verschiedenen Schichten und den Wassergehalt der Membran aus. Im Folgenden wird bei einer relativen Feuchte der Anode und Kathode von 40 % das Zellverhalten bei einer Stromdichte von 0,40 A/cm² untersucht. Als Gasverteiler wurde ein Mäander angenommen, der im Gegenstrom betrieben wird. Bei den Simulationen für den Druckeinfluss wurde die Zellfläche in 100 Elemente unterteilt, jeweils 10 Elemente in x- und y-Richtung. Bei gleichbleibender Stöchiometrie, Befeuchtung der zugeführten Gase und gleicher Stromdichte jedoch steigendem Druck sinkt der Volumenstrom durch den Stack ab. Dadurch kann weniger Wasser trotz gleicher Stöchiometrie abgeführt werden, was zu einer höheren Feuchte im Gasverteiler in Richtung Gasauslass führt.

Wassergehalt Anode

Der Wasserdampfpartialdruck im Gasverteiler der Anode steigt vom Gaseingang in Bild 5.11 links unten bis zum Gasauslass rechts oben für alle Drücke an. Vergleicht man die Verläufe bei 1, 2 und 3 bar, so beginnen alle Kennlinien für den Partialdruck von Wasserdampf bei 0,20 bar. Bei einem Systemdruck von 1 bar steigt der Wasserdampfpartialdruck vom Gaseinlass (links unten) anfangs relativ schnell und später Richtung Gasauslass (rechts oben) nur noch langsam an und erreicht etwa 0,30 bar. Der Verlauf des Anstiegs liegt daran, dass Wasserstoff verbraucht wird und sich damit die Gaszusammensetzung zu Gunsten des Wasserdampfpartialdrucks ändert. Zusätzlich gibt die Membran bei geringem Wasserdampfgehalt in der GDL ständig Wasser auf der Anodenseite ab, welches über die GDL zum Gasverteiler diffundiert. Am Gaseinlass ist der Wasserdampfpartialdruck sehr gering, so dass der Gradient über der GDL groß wird und so hier mehr Wasser an den Gasverteiler abgegeben wird.

Der Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks an der Anode erfolgt bei 2 bar und 3 bar schneller und steiler im Vergleich zu 1 bar. Bei 3 bar erreicht dieser zeitweise fast 0,4 bar, was einer relativen Feuchte von etwa 85 % entspricht. Auffällig bei einem Systemdruck von 3 bar ist, dass der Partialdruck anfangs stark ansteigt und ab etwa der Mitte der Zellfläche bis zum Gasauslass langsam abnimmt. Bei dem Systemdruck von 2 bar steigt der Wasserdampfpartialdruck bis auf 0,33 bar an und fällt danach wieder leicht unter 0,30 bar ab. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich am Wassergehalt der gegenüberliegenden Elemente auf der Kathodenseite. In diesen Elementen ist der Wassergehalt der Kathode (Bild 5.12) kleiner als der an der Anode. Dies mag zunächst ungewöhnlich erscheinen, da Wasser nur auf der Kathodenseite bei Stromfluss entsteht, ist aber wie folgt erklärbar: Wird bei einem bestimmten Wasserdampfpartialdruck Wasserstoff auf der Anodenseite verbraucht, so sinkt der Wasserstoffanteil und der Volumenstrom ab, was zwangsläufig zu einer Steigerung des Wasserdampfpartialdrucks führt.

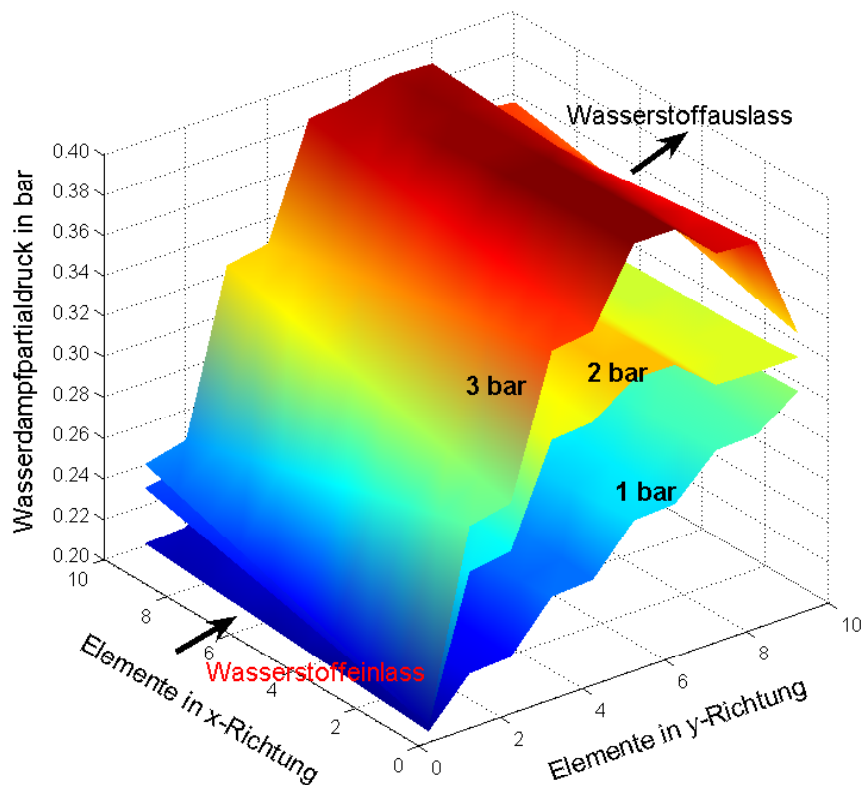


Bild 5.11: Wasserdampfpartialdruck im Gasverteiler der Anode bei verschied. Drücken

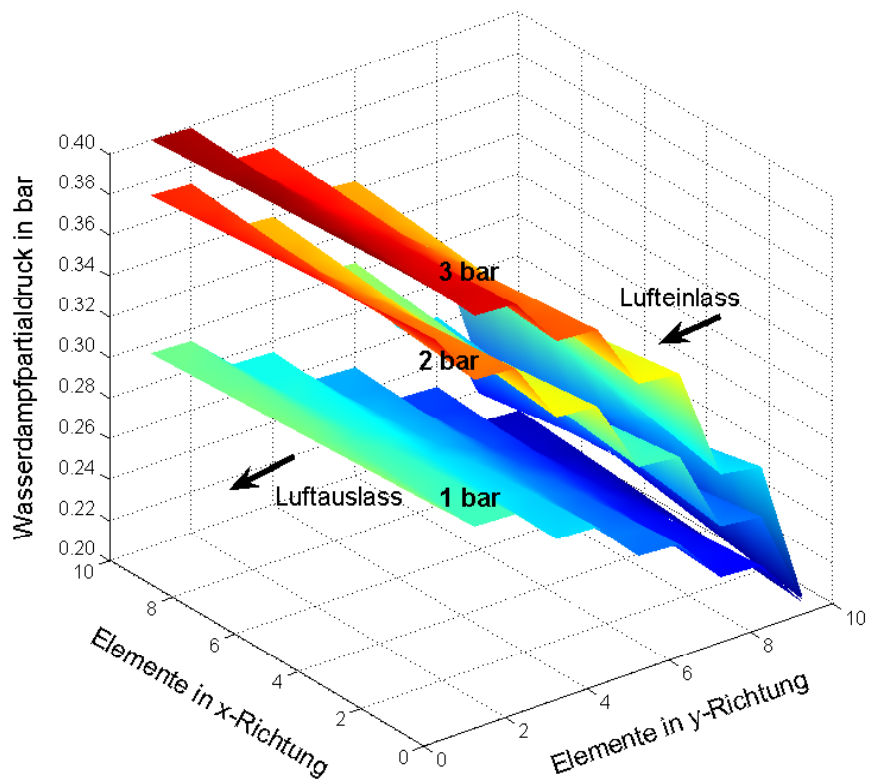


Bild 5.12: Wasserdampfpartialdruck im Gasverteiler der Kathode bei verschied. Drücken

Wassergehalt der Kathode

Vergleicht man die Verläufe, so steigt auf der Kathodenseite der Wasserdampfpartialdruck für 1, 2 und 3 bar jeweils kontinuierlich an (Bild 5.12). Alle Kennlinien starten bei dem gleichen Partialdruck für Wasserdampf von 0,20 bar. Bei einem Systemdruck von 1 bar steigt der Partialdruck kontinuierlich an und erreicht 0,3 bar. Bei erhöhten Drücken von 2 und 3 bar steigt der Partialdruck am Lufteinlass (rechts unten) zunächst stark und Richtung Luftauslass (links oben) nur noch leicht an. Bei 3 bar erreicht der Wasserdampfpartialdruck 0,40 bar, was einer relativen Feuchte von 85 % entspricht. Zusammenfassend steigt der Partialdruck mit steigendem Systemdruck bei gleicher Stöchiometrie an. Bei höherer Befeuchtung als 40 % relativer Feuchte sowie einem Systemdruck von 3 bar und mehr sammelt sich mit zunehmendem Strom flüssiges Wasser auf der Kathodenseite des Stacks an, was zu Stofftransportlimitierungen für Sauerstoff, die zunächst zu einer Reduzierung der Zellspannung und später zu einem vollständigen Zusammenbruch führen.

Wassergehalt der Membran

Der Wassergehalt in der Membran steigt mit zunehmendem Systemdruck unter sonst gleichen Betriebsbedingungen an. In Bild 5.13 ist der Verlauf des Wassergehaltes in der Einheit Lambda (Mol an Wassermolekülen pro Mol Sulfonsäuregruppe) in der x-z-Ebene d.h. von der Anode zur Kathode dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der Wassergehalt in Richtung Kathode mit steigendem Druck stärker ansteigt. Bei 1 bar steigt der Wassergehalt an der Anode in dem dargestellten Bereich von 10 auf etwa 15 an. Bei 2 bar erreicht der Wassergehalt an der Kathodenseite schon Werte von 20 und bei einer weiteren Druckerhöhung auf 3 bar steigt der Wassergehalt nur noch geringfügig an. Begründen lässt sich dies mit dem flüssigen Wasser in der Gasdiffusionsschicht, das bei 2 und 3 bar vorhanden ist. Der Verlauf des Wassergehaltes in der Membranmitte in der x-y-Ebene (Bild 5.14) wird stark von dem Wasserdampfpartialdruck in der Katalysatorschicht beeinflusst, der wiederum von der Gasdiffusionslage und dem Gasverteiler abhängt. Bei 1 bar in Bild 5.14 unten dargestellt variiert der Wassergehalt nur zwischen 10 und 13. Dagegen bei einer Druckerhöhung auf 2 bar variiert dieser zwischen 11 und 14 und bei weiterer Steigerung auf 3 bar erreicht dieser in der Membranmitte Werte über 16. Der Verlauf des Wassergehaltes spiegelt den Wasserdampfpartialdruck im Gasverteiler der Anode und Kathode wider. Bei 2 und 3 bar ist das Maximum des Wassergehaltes jeweils in der Nähe der Zellmitte jedoch mehr in Richtung Gasauslass der Kathode verschoben, da hier auch die Wasserdampfpartialdrücke in den Elementen hoch sind. Anhand dieses Verlaufs sieht man, dass der Einfluss der Befeuchtung von der Kathode dominiert wird.

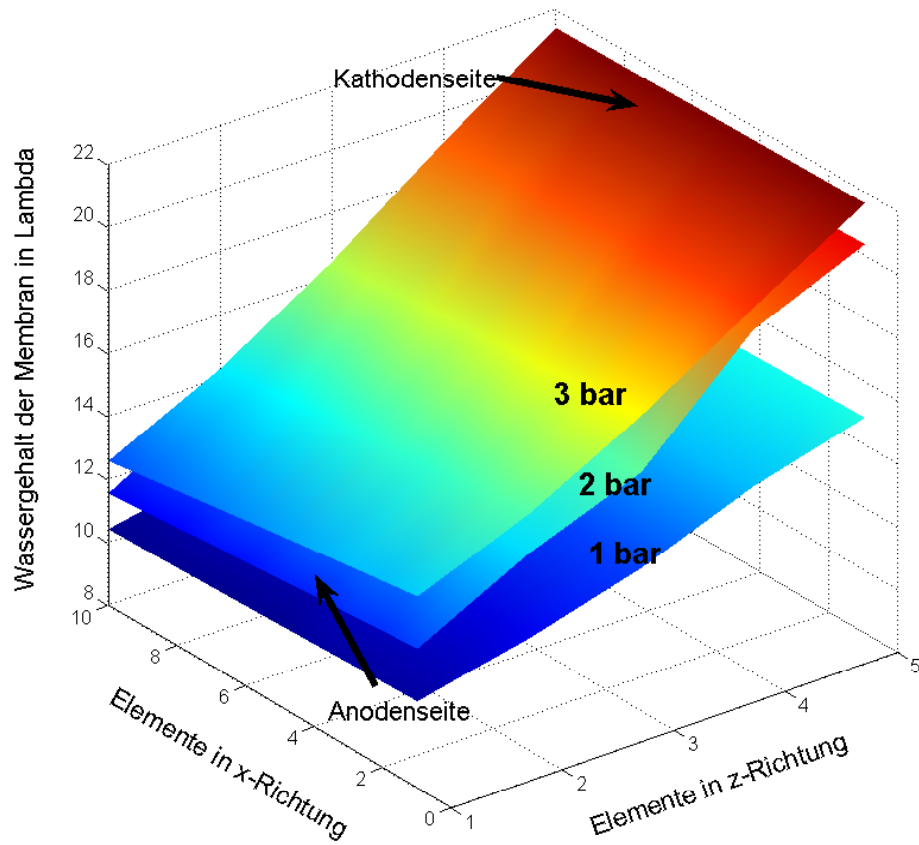


Bild 5.13: Wassergehalt der Membran in der x-z-Ebene

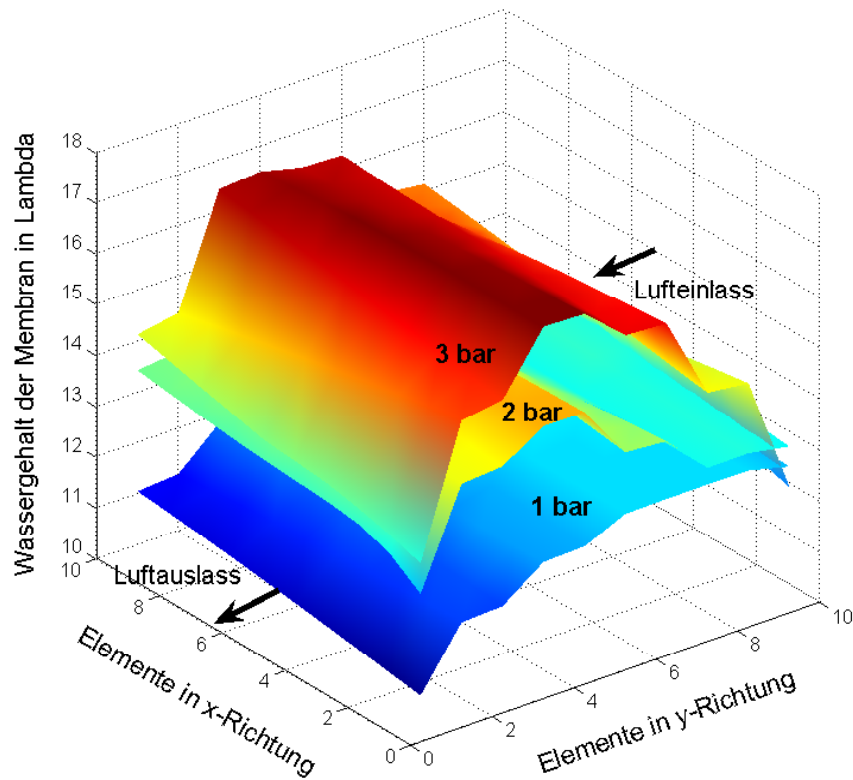


Bild 5.14: Wassergehalt der Membran in der x-y-Ebene

Bei der Untersuchung der Stromdichteverteilung in der Zelle bei einer mittleren Stromdichte von $0,40 \text{ A/cm}^2$ und unter den genannten Betriebsbedingungen steigt die Stromdichte bei 1 bar von $0,32 \text{ A/cm}^2$ bis auf $0,45 \text{ A/cm}^2$. Die Stromdichteverteilung verläuft invers zur Membranfeuchte, die maßgeblich den Membranwiderstand dominiert. Vergleicht man diese Kennlinie mit der bei 3 bar, so steigt die Stromdichte bei 1 bar in y-Richtung weniger stark an. Allerdings erreicht diese höhere Werte ab dem 7. Element in y-Richtung. Der Verlauf der Stromdichte bei 3 bar steigt stärker an und erreicht bei dem 7. Element in y-Richtung den Maximalwert von $0,44 \text{ A/cm}^2$ und fällt danach wieder leicht ab. Insgesamt gesehen verhält sich die Stromdichteverteilung bei 3 bar etwas homogener als bei 1 bar, was zu geringeren Verlusten in der Membran und damit auch zu einer höheren Leistung der Zelle führt.

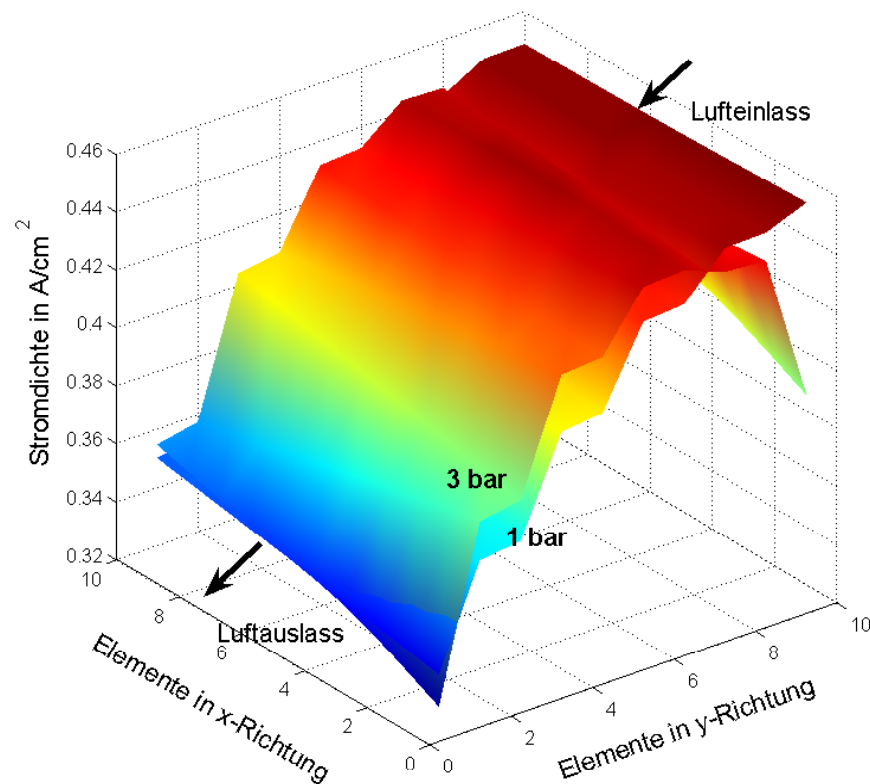


Bild 5.15: Stromdichteverteilung in der x-y-Ebene

5.3.2 Relative Feuchte der Anode von 0 % und der Kathode von 40 %

Die folgenden Ergebnisse (Bild 5.16) zeigen eine Verringerung der Wasserstoffbefeuchtung auf 0 % relativer Feuchte bei gleichbleibender Befeuchtung der Luft von 40 %. Der Wasserdampfpartialdruck beträgt für die untersuchten Drücke am Gaseingang der Anode jeweils 0 bar und erhöht sich in Richtung Gasauslass bei einem Systemdruck von 1 bar auf 0,17 bar und bei 2 bar schon auf 0,27 bar. Der Anstieg des Partialdruckes erfolgt in beiden Fällen in erster Näherung linear über den kompletten Bereich. Bei einem Systemdruck von 3 bar steigt der Wasserdampfpartialdruck bis etwa zur Zellmitte in y-Richtung schnell an und von da an nur noch langsam. Dies liegt zum einen daran, dass der Wasserdampfpartialdruck in der Katalysatorschicht nicht wesentlich höher als 0,30 bar ist und zum anderen am Drag-Effekt, der beschreibt wie viele Wassermoleküle pro Wasserstoffion von der Anode zur Kathode transportiert werden. Dem Drag-Effekt entgegengesetzt ist die Rückdiffusion von H_2O von der Kathoden- zur Anodenseite aufgrund des Konzentrationsgradienten.

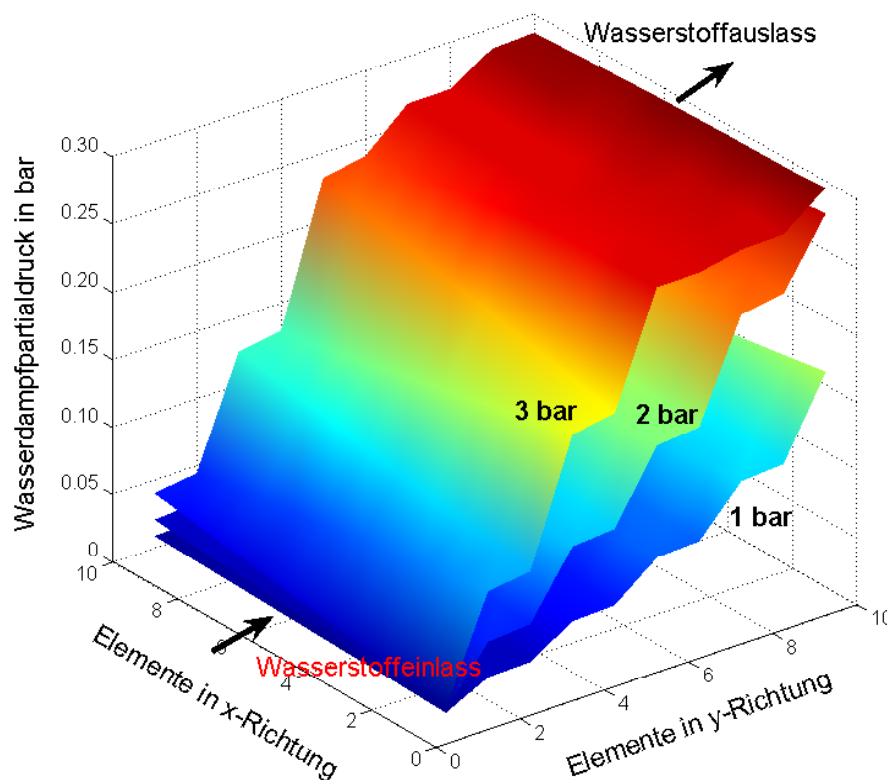


Bild 5.16: Wasserdampfpartialdruck der Anode bei 0 % relativer Feuchte

Bei unbefeuchteter Anode verringert sich der Wassergehalt in der Mitte der Membran im Vergleich zu 40 % Befeuchtung stark (Bild 5.17). Durch den unbefeuchteten Betrieb der Anode beginnt die Zelle, ausgehend vom Gaseinlass auf der Anodenseite, auszutrocknen. Dies führt zu einer Verringerung im Wassergehalt bzw. zu einer Erhöhung des Widerstandes für die Protonenleitung. Daraus resultiert eine geringe Stromdichte, so dass auf der

Kathode in diesen Gebieten der Zelle noch weniger Wasser produziert wird. Der Effekt ist bei 1 bar besonders stark ausgeprägt und verringert sich mit zunehmendem Partialdruck. Bei 3 bar liegt der Wassergehalt in allen Bereichen über dem bei 1 bar, steigt schneller an und erreicht etwa ab der Mitte der Zelle Lambda-Werte über 16. Weiter in y-Richtung steigt der Wassergehalt nur noch wenig an, da hier auf der Kathode an der Membran flüssiges Wasser vorhanden ist. In den letzten Elementen sinkt der Wassergehalt geringfügig ab, da die Befeuchtung der Kathode nur 40 % beträgt.

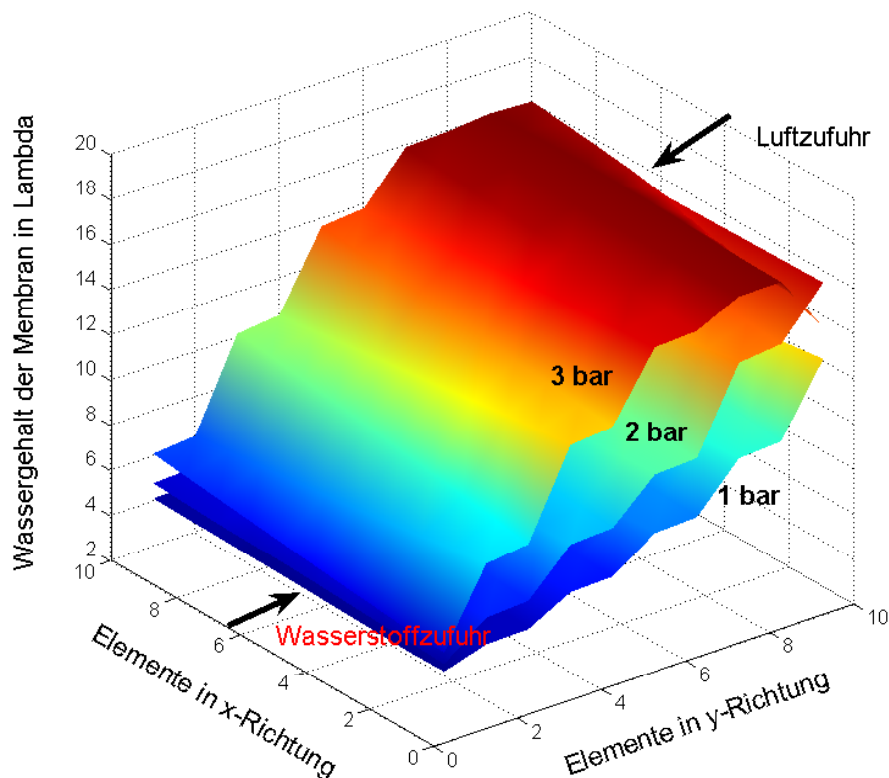


Bild 5.17: Wassergehalt der Membran in x-y-Richtung bei 0 % rel. Feuchte der Anode

Die Stromdichteverteilung in der x-y-Ebene ohne Anodenbefeuchtung (Bild 5.18) unterscheidet sich deutlich von der bei einer relativen Feuchte von 40 % in Bild 5.15. Insbesondere bei einem Systemdruck von 1 bar sind die Abweichungen von der mittleren Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ gravierend. Die geringste Stromdichte beträgt bei 1 bar weniger als $0,2 \text{ A/cm}^2$ am Gaseinlass für Wasserstoff. Diese steigt dann an und erreicht bei den letzten Elementen in y-Richtung Werte von über $0,7 \text{ A/cm}^2$. Bei dieser Stromdichteverteilung und geringer Membranfeuchte ergeben sich höhere Verluste bei der Protonenleitung in der Membran. Zusätzlich steigen die Elektrodenverluste insgesamt an, da die Stromdichte in einigen Bereichen sehr hoch ist. Damit ergibt sich eine geringere Zellspannung und ein geringerer Wirkungsgrad. Vergleicht man diese Stromdichteverteilung mit der bei 3 bar, so ist letztere aufgrund der resultierenden Membranfeuchte gleichmäßiger. Auch hier gibt es einen kleinen Bereich mit geringen Stromdichten (in Bild

5.18 links unten). Allerdings steigt hier die Stromdichte schnell in y-Richtung an und erreicht als Maximalwert nur etwa $0,53 \text{ A/cm}^2$. Insgesamt ist die Stromdichteverteilung wesentlich homogener und auch der Widerstand für die Protonenleitung geringer, was insbesondere zu geringeren Membranverlusten und damit auch zu einem besseren Betriebsverhalten der Zelle führt.

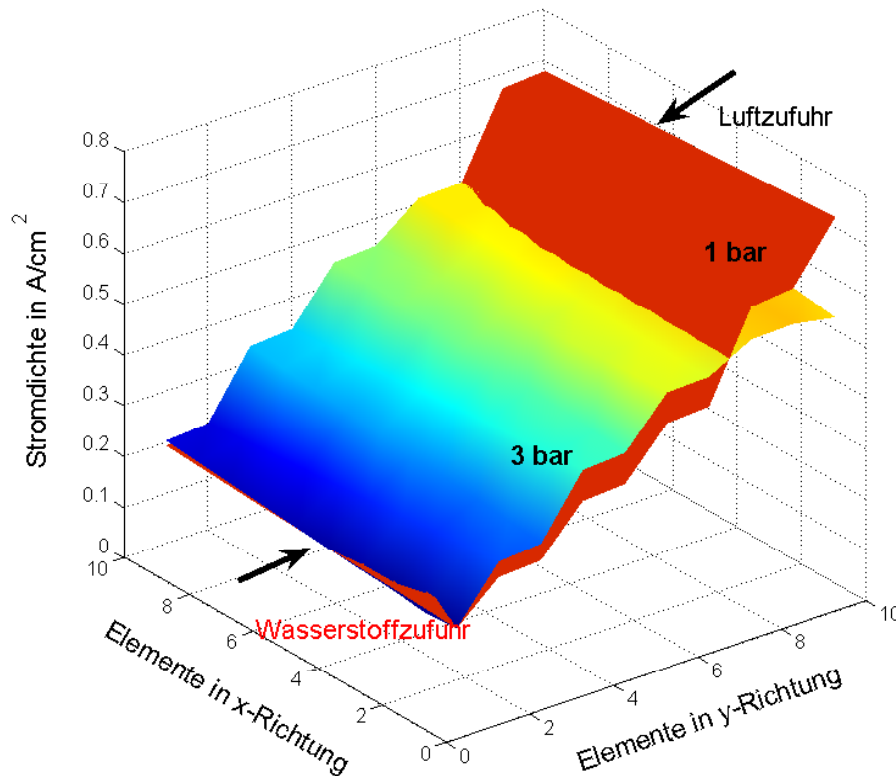


Bild 5.18: Stromdichteverteilung in der x-y-Ebene

5.3.3 Relative Feuchte der Anode von 40 % und der Kathode von 0 %

Hält man die Befeuchtung der Anode konstant auf 40 % relativer Feuchte und reduziert die Befeuchtung der Kathode auf 0 %, so ist eine Stromdichte von $0,40 \text{ A/cm}^2$ aufgrund des deutlichen Anstiegs des Membranwiderstandes nicht zu erreichen, was die Bedeutung des kathodenseitigen Wasserhaushaltes für die PEMFC unterstreicht.

5.4 Unterschiedliche Drücke auf Anoden- und Kathodenseite

Eine Druckdifferenz zwischen der Anoden- und Kathodenseite wirkt sich auf die Gasdiffusion durch die Membran sowie den Partialdruck der Reaktionsgase am Katalysator aus und kann auch einen Einfluss auf die Wasserverteilung innerhalb der Membran haben [Ber92]. In Bild 5.19 ist der Verlauf der Spannung über der Stromdichte für $p_{\text{Anode}} = p_{\text{Kathode}} = 1,0 \text{ bar}$ und auch bei $0,8 \text{ bar}$ erhöhtem Anodendruck für 60°C und 80°C dargestellt. Die

relative Feuchte der Gase betrug hierbei 80 % sowie die Stöchiometrie des Wasserstoff zwei und der Luft vier. Bei Erhöhung des Anodendrucks erhöht sich der Wasserstoffpartialdruck auf der Anodenseite entsprechend, was nur einen kleinen Einfluss auf die Spannung hat. Im Vergleich hierzu überwiegt die etwas höhere Wasserstoffdiffusion, was zu einer kleinen Verringerung der Leerlaufspannung von ca. 0,04 V führt. Bei Erhöhung der Stromdichte bis $0,1 \text{ A/cm}^2$ verringert sich der Einfluss der Wasserstoffdiffusion weiter, so dass sich die Spannungen weniger als 0,01 V unterscheiden.

Der Einfluss der Gasdruckdifferenz auf die Wasserverteilung in der Membran ist unter diesen Betriebsbedingungen nicht zu erkennen. Begründen lässt sich dies mit den Transportmechanismen für flüssiges Wasser in der Membran, die weitestgehend unabhängig vom Druck sind.

Eine Druckerhöhung auf der Kathodenseite (Bild 5.20) bewirkt eine leichte Spannungserhöhung über den kompletten Bereich der Kennlinie bei relativer Feuchte der Anode von 0 % und der Kathode von 80 % unter sonst gleichen Betriebsbedingungen. Bei Erhöhung der Stromdichte verringert sich die Spannungsdifferenz auf 0,01 V bis 0,02 V je nach Betriebspunkt, was insgesamt einer Spannungssteigerung von 1 % bis 4 % entspricht. Vergleicht man diese Spannungserhöhung mit der in Kapitel 5.3, so liegt diese in der gleichen Größenordnung. Aus diesen Ergebnissen folgt, dass mit den gewählten Bedingungen das Feuchteverhalten der Membran durch Druckerhöhung auf der Kathodenseite kaum beeinflusst wird. Vergleichbare Ergebnisse ergeben sich aus den Messungen und Simulationen für 30 °C und 80 °C sowie Messungen bei einer relativen Feuchte von 98 % auf der Kathode.

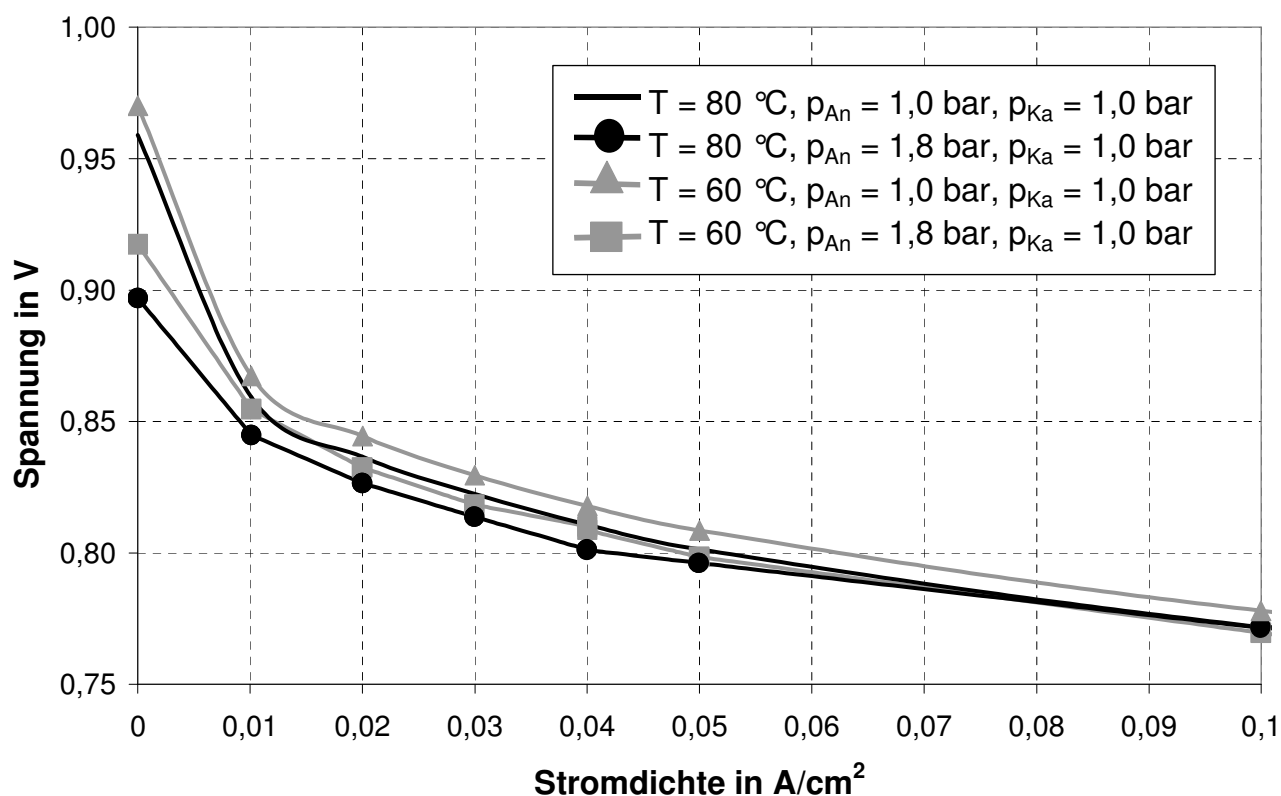


Bild 5.19: U-I-Kennlinie bei erhöhtem Anodendruck, rel. Feuchte: An. und Ka. 80% (Messung)

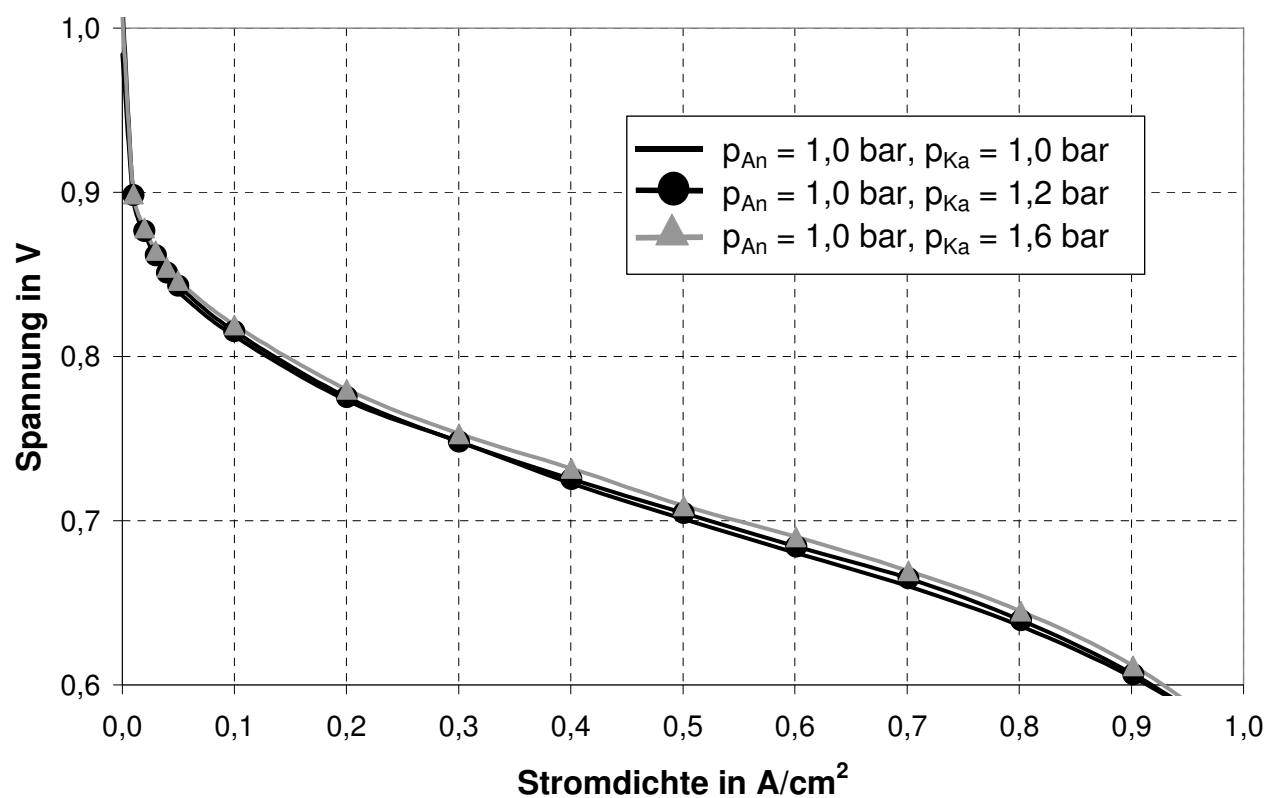


Bild 5.20: U-I-Kennlinie bei erhöhtem Kathodendruck, rel. Feuchte: An. 0% und Ka. 80% (Messung)

5.5 Einfluss der Zellparameter auf den Stack

Um die möglichen Leistungs- und Wirkungsgradsteigerungen von PEM-Brennstoffzellen abzuschätzen, werden im Folgenden verschiedene Materialparameter einzeln variiert. Die Berechnungen wurden bei den Temperaturen 30 °C, 60 °C und 80 °C, einer Membrandicke von 18 µm sowie den in Tabelle 5.1 dargestellten Betriebsbedingungen durchgeführt:

Tabelle 5.1: Betriebsparameter und Stackdaten

	Rel. Feuchte	Umsatz	Druck	Kat. Beladung
Anode	80 %	50 %	1,2 bar	0,45 mg Pt/Ru
Kathode	80 %	25 %	1,2 bar	0,4 mg Pt

5.5.1 Membrandicke

Im der Brennstoffzellentechnik geht die Tendenz zu immer dünneren Membranen bei gleicher Ionenleitfähigkeit, um die Membranverluste [Wöh00] zu minimieren. Dabei darf die Membrandicke nicht beliebig dünn werden, da sonst die mechanische Stabilität zu gering werden könnte. Auch die Diffusionsverluste durch die Membran dürfen nicht beliebig groß werden. Für die Berechnungen wurden folgende Annahmen getroffen. Die Versorgung mit Reaktanden ist ausreichend (Stöchiometrie der Anode von zwei und der Kathode von vier), so dass es zu keiner nennenswerten Stofftransportlimitierung kommt. Bei gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Membran steigt die Wasserstoff- und Sauerstoffdiffusion durch die Membran mit geringerer Dicke linear an. In den Berechnungen wird angenommen, dass der spezifische Membranwiderstand vom Wassergehalt nicht aber von der Membrandicke abhängig ist.

Der Einfluss der Membrandicke in Abhängigkeit der Stromdichte ist in Bild 5.21 dargestellt. Ausgehend von der Leerlaufspannung bei 1,0 V sinkt die Referenzkennlinie zunächst aufgrund der Kathodenverluste und später zusätzlich durch die Membranverluste ab. Bei Membranen der doppelten bzw. fünffachen Dicke sinkt die Zellspannung deutlich schneller ab. Jedoch fällt die Spannung bei einer Verringerung der Membrandicke bei sonst gleichen Eigenschaften der Zelle etwas langsamer ab. Aber selbst bei einem Fünftel der ursprünglichen Membrandicke, was 3,6 µm entsprechen würde, liegt bei einer Stromdichte von 1,0 A/cm² die Zellspannung bei 0,53 V. Im Vergleich zur Referenzkennlinie beträgt die Spannung nur 0,08 V mehr, so dass der Membranwiderstand zwar wesentlich für die Verringerung der Zellspannung verantwortlich ist, jedoch die Verluste an den Elektroden (Butler-Volmer) nicht zu vernachlässigen sind. Bei einem angenommenen Membranwiderstand von Null liegt die Zellspannung nur 0,02 V über der bei einer Membrandicke von 3,6 µm. Bei kleinen Stromdichten liegen die Zellspannungen für dickere Membranen

geringfügig höher, da hier die Gasdiffusion insbesondere von Wasserstoff durch die Membran geringer ist und dadurch die Verluste an den Elektroden geringer ausfallen.

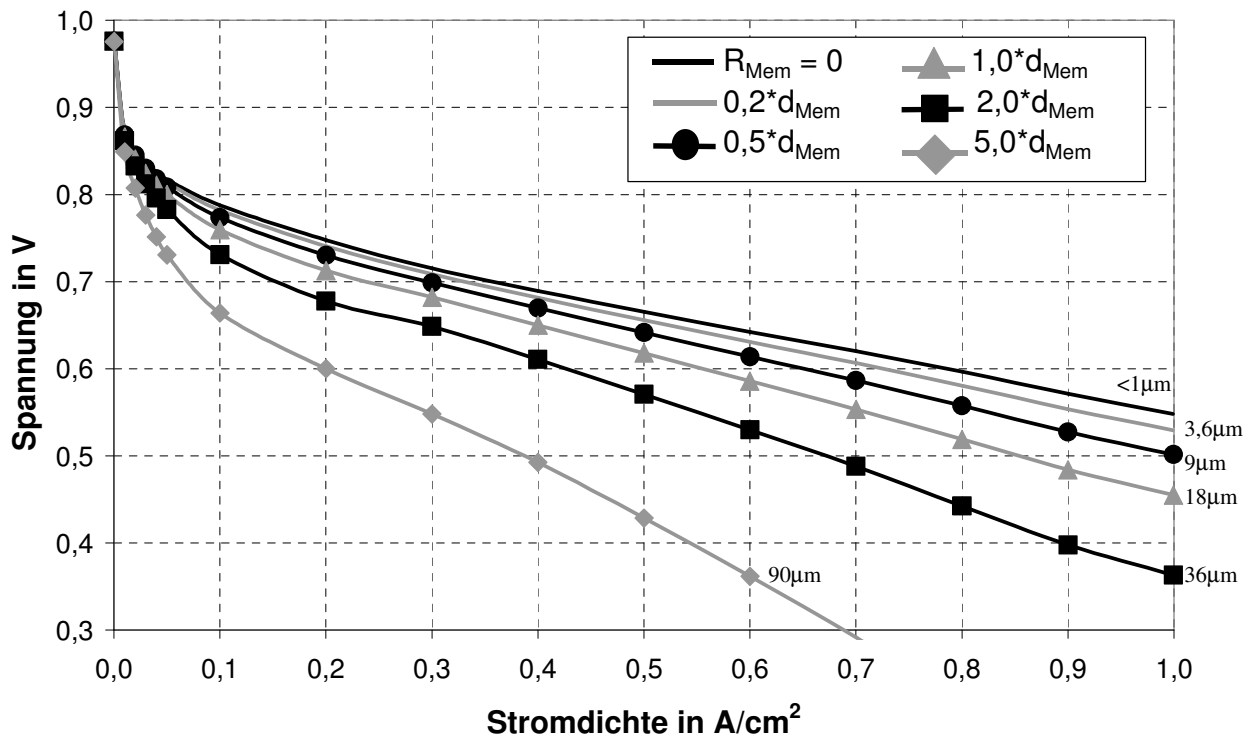


Bild 5.21: Stromdichte-Spannungskennlinie für verschiedene Membranen (Simulation)

In Bild 5.22 ist der Verlauf der Leistungsdichte links und des Wirkungsgrades rechts dargestellt. Die Leistungsdichte steigt bei allen Kennlinien bis zu einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ zunächst fast gleich an. Ab diesem Zeitpunkt machen sich die Membranverluste bemerkbar, was bei dicken Membranen dazu führt, dass nur eine Leistungsdichte von $0,22 \text{ W/cm}^2$ bei einer Stromdichte von $0,6 \text{ A/cm}^2$ erreicht wird. Bei geringeren Membrandicken steigt die Leistungsdichte kontinuierlich an, und erreicht bei $1,0 \text{ A/cm}^2$ einen Wert von $0,43 \text{ W/cm}^2$ bei einer Membran von $3,6 \mu m$. Bei einer Membrandicke von $36 \mu m$ würde eine Steigerung der Stromdichte nicht mehr zu einer Erhöhung der Leistung aufgrund der steigenden Membranverluste führen. Hingegen kann durch Erhöhung der Stromdichte die Leistungsdichte mit dünner werdenden Membranen erhöht werden.

Der Wirkungsgrad der Zelle ist in Bild 5.22 rechts in Prozent angegeben und ist bezogen auf den Brennwert von Wasserstoff und Sauerstoff. Der Wirkungsgrad aller Kennlinien beginnt bei 0 %, da aufgrund der Wasserstoffdiffusion durch die Membran im Leerlauf geringe Mengen an Brennstoff an der Kathode umgesetzt oder mit der Luft abtransportiert werden. Der steile Anstieg bei allen Kennlinien ist typisch für Brennstoffzellenstacks. Diese erreichen ab 10 % der Nennleistung schon Wirkungsgrade bis zu 50 %. Ab 10 % der Nennleistung machen sich Membranverluste bemerkbar und führen bei dicken Membranen schnell zu einer Verringerung des Wirkungsgrades. Mit dünner werdenden Membranen verlaufen die Kennlinien immer flacher. Dieser typische Wirkungsgradverlauf zeigt einen

wesentlichen Vorteil gegenüber Verbrennungsmotoren auf, bei denen der Wirkungsgradverlauf viel flacher und in den meisten Bereichen niedriger verläuft.

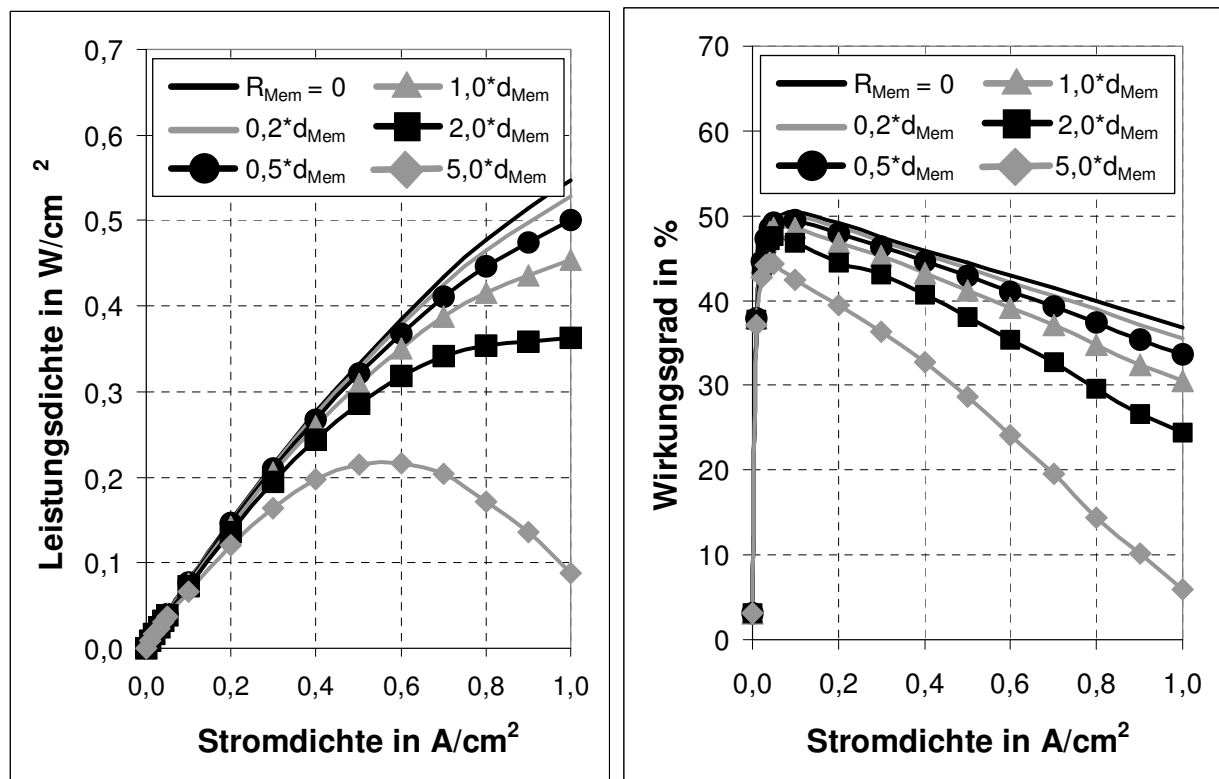


Bild 5.22: Leistungsdichte und Wirkungsgrad bei verschiedenen Membran (Simulation)

5.5.2 Elektrodenverluste

Einen weiteren wesentlichen Einfluss auf die Stromdichte-Spannungskennlinien haben die Elektrodenverluste. Bei allen Berechnungen sind die Verluste an der Kathode deutlich größer (mehr als das zwanzigfache) als die der Anode. Daher werden in diesem Kapitel nur die Verluste an der Kathode näher betrachtet.

Der Verlauf der Stromdichte-Spannungskennlinie für unterschiedliche Austauschstromdichten ist in Bild 5.23 zu sehen. Die Kennlinien mit zunehmender Austauschstromdichte liegen über der Referenzkennlinie. Ausgehend von der Leerlaufspannung, die mit sinkender Austauschstromdichte leicht abnimmt, fallen alle Kennlinien zunächst bei kleinen Stromdichten stark ab. Ab einer Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ verlaufen alle dargestellten Kennlinien etwa parallel bis zur maximalen Stromdichte von $1,0 \text{ A/cm}^2$.

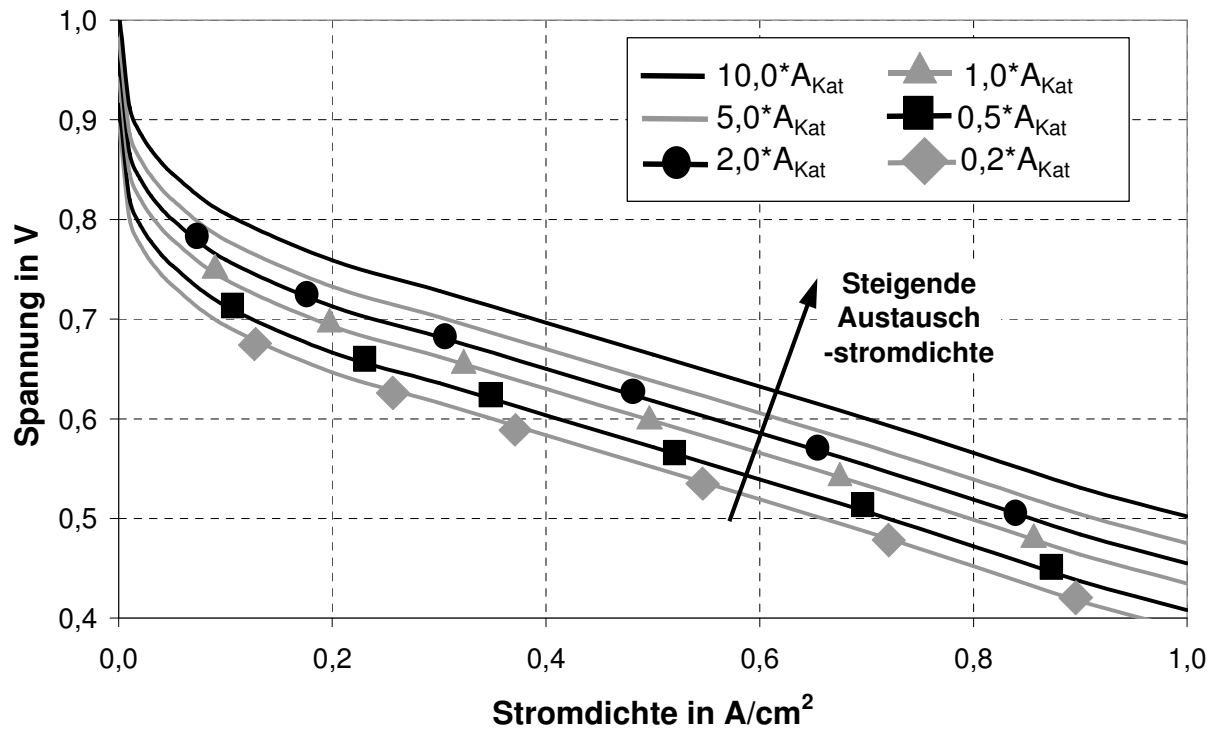


Bild 5.23: Variation der Austauschstromdichte der Kathode (Simulation)

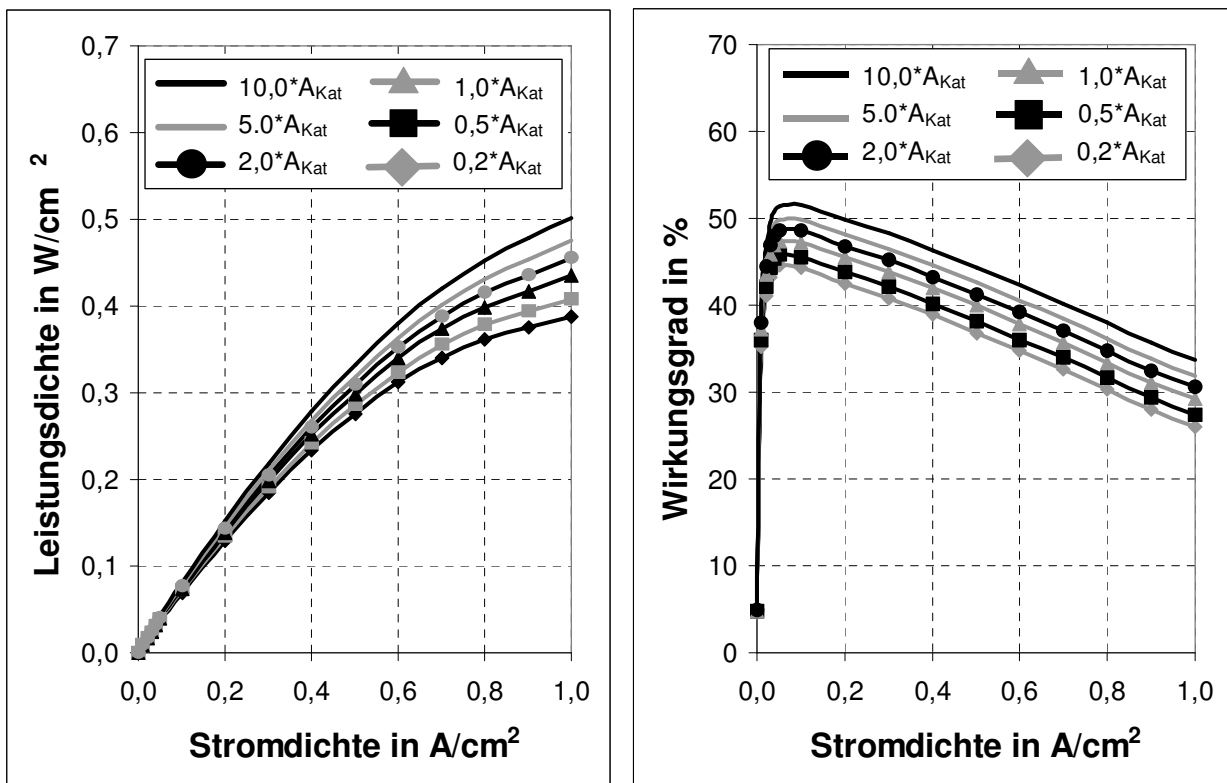


Bild 5.24: Leistungsdichte und Wirkungsgrad bei verschiedenen Austauschstromdichten (Simulation)

Bei Variation der Austauschstromdichte steigt die Leistungsdichte (Bild 5.24 links) an und erreicht bei 1,0 A/cm² Werte zwischen 0,38 und 0,51 W/cm². Die Leistungsdichte als

Funktion der Austauschstromdichte steigt weniger stark als die bei der Variation des Membranwiderstandes. Der zugehörige Wirkungsgrad ist in Bild 5.24 rechts abgebildet. Hier wird mit zunehmender Austauschstromdichte ein höherer Wirkungsgrad erreicht. Selbst bei zehnfacher Aktivität steigen die Verluste an der Kathode ab einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ in etwa gleicher Größenordnung wie die Membranverluste an. Dadurch reduzieren sich die Spannung, die Leistungsdichte und der Wirkungsgrad.

5.5.3 Gasdiffusionsschicht

Weiterhin wird in diesem Kapitel der Einfluss von unterschiedlichen Gasdiffusionsschichtdicken auf die Zellspannung und Leistung untersucht. In den Berechnungen wird angenommen, dass es zu keiner Stofftransportlimitierung durch die Querdiffusion unter den Stegen insbesondere bei dünnen Gasdiffusionsschichten kommt. Die Eigenschaften der Gasdiffusionslage, auf die die Ergebnisse bezogen werden, sind in Kapitel 4.1.3 dargestellt.

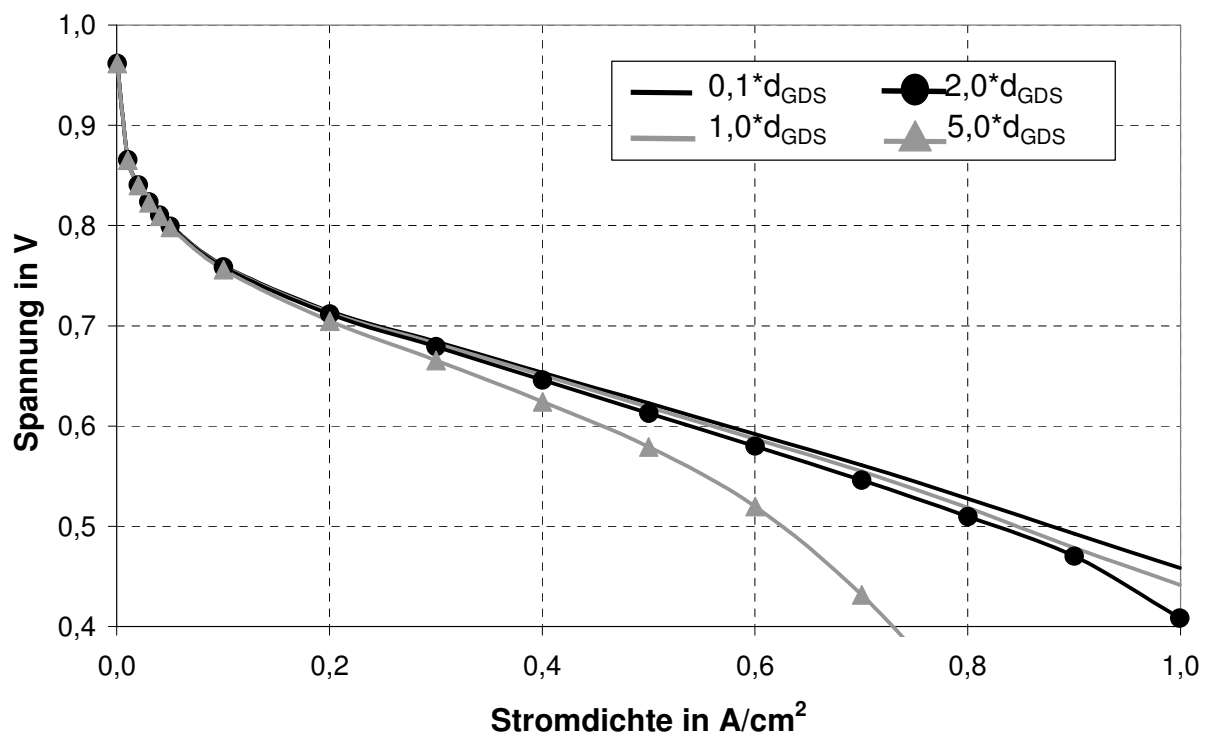


Bild 5.25: Variation der Dicke der Gasdiffusionsschicht (Simulation)

Die Kennlinie der Referenzschichtdicke von $420 \mu\text{m}$ (typischer Wert für eine konventionelle GDL) ist in Bild 5.25 dargestellt. Der Vergleich dieser Kennlinie mit der für $42 \mu\text{m}$ zeigt, dass bei der verwendeten GDL das Optimierungspotential gering ist, da die Partialdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff noch ausreichend hoch sind, so dass es nur zu einer geringfügigen Verminderung der Spannung gegenüber der Kennlinie mit nur 10 % der Schichtdicke kommt. Bei Erhöhung der Schichtdicke auf das Doppelte, ist der Einfluss noch vergleichsweise gering. Erst ab fünffachen Schichtdicken fällt die Spannung ab einer

Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ stärker als die übrigen in Bild 5.25 dargestellten Kennlinien ab. In Abhängigkeit der Betriebsbedingungen, besonders dann, wenn viel flüssiges Wasser im Stack vorhanden ist, kann es auch bei geringeren Schichtdicken zu erheblicher Stofftransportlimitierung kommen.

Die Leistungsdichte und der Wirkungsgrad verhalten sich bei den untersuchten Schichtdicken $42 \mu\text{m}$, $420 \mu\text{m}$ und $840 \mu\text{m}$ ähnlich. Erst bei der fünffachen Dicke kommt es zu erheblichen Stofftransportlimitierungen, so dass die Leistung ab einer Stromdichte von $0,6 \text{ A/cm}^2$ absinkt. Auch der Wirkungsgrad sinkt schneller ab als bei den Kennlinien mit geringerer Schichtdicke. Daraus kann man schließen, dass der Verlauf der Kennlinien hauptsächlich durch die bereits erklärten Effekte wie Membranverluste und Elektrodenverluste geprägt wird, solange es nicht zu erheblichen Stofftransportlimitierungen durch Kondensation von Wasser in den Poren der GDL kommt.

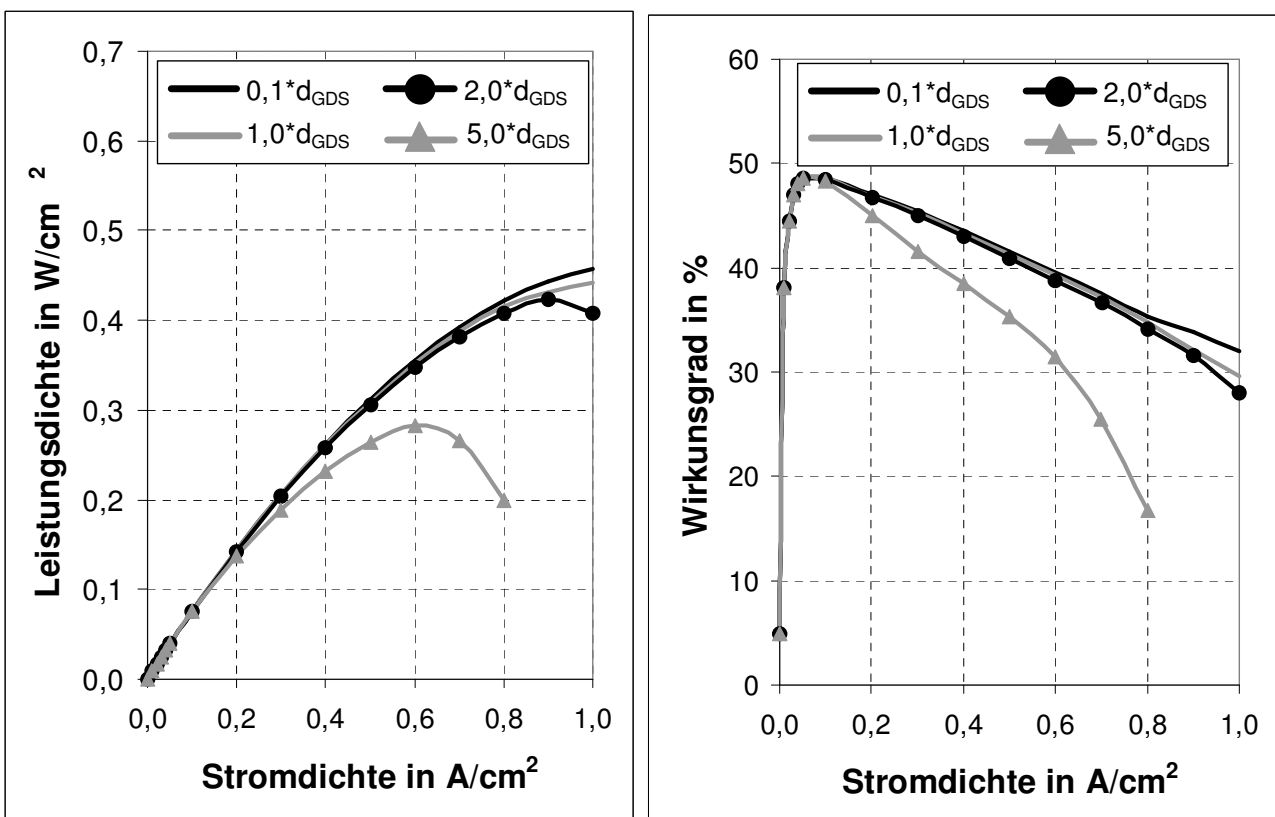


Bild 5.26: Leistungsdichte, Stromdichte verschiedener Diffusionsschichten (Simulation)

Zur Erhöhung der Leistungsdichte und des Wirkungsgrades bestehen folglich die größten Potentiale im Membranverhalten und der Reduzierung der Kathodenverluste. Durch die Verringerung der Membrandicke bei gleichbleibenden physikalischen und chemischen Eigenschaften oder durch eine Erhöhung der Protonenleitfähigkeit können deren Verluste reduziert werden. Dennoch zeigen die Ergebnisse in Bild 5.21, dass selbst bei idealer verlustfreier Membran die Stromdichte-Spannungskennlinie aufgrund der Elektrodenverluste an der Kathode stark abfällt. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich bei der Verringerung der Kathodenverluste bei unveränderten Membraneigenschaften. Eine signifikante

Leistungs- und Wirkungsgradsteigerung ist nur zu erreichen, wenn die Membranverluste und Elektrodenverluste gleichzeitig reduziert werden.

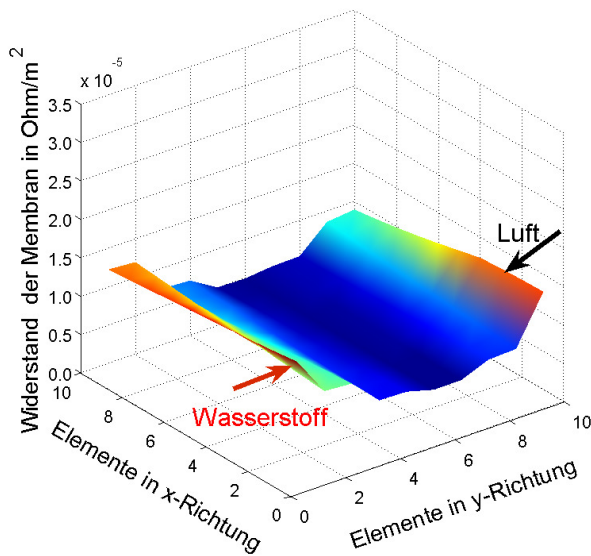
5.5.4 Gasverteiler

Mit dem dreidimensionalen Modell wird der Einfluss verschiedener Gasverteilerstrukturen auf den Membranwiderstand, die Stromdichteverteilung und die Stromdichte-Spannungskennlinie untersucht. Dabei werden für den Geradverteiler Gleich-, Parallel-, oder Gegenstrom und für den Mäander nur Gegenstrom in diesem Kapitel untersucht. Hierfür werden zunächst die Berechnungen für die verschiedenen Gasverteiler bei einer relativen Feuchte von 80 % für eine Stacktemperatur von 60 °C dargestellt. Die Berechnungen wurden unter den in Kapitel 5.5 beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

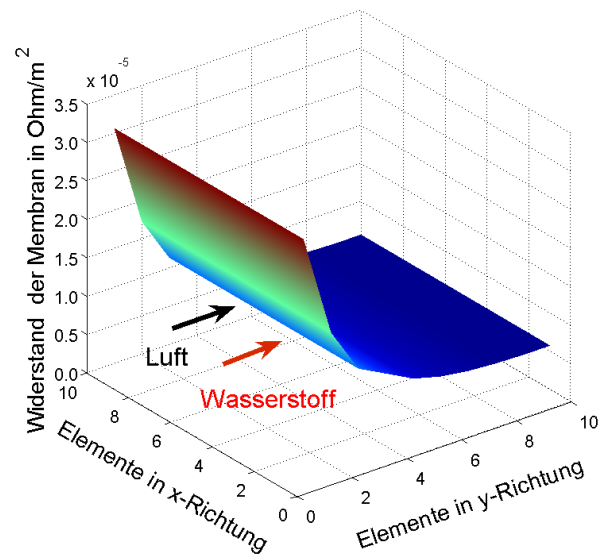
Der Einfluss der verschiedenen Gasverteiler auf den Membranwiderstand ist in Bild 5.27 dargestellt für eine Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$. Bei einem mäanderförmigen Gasverteiler Bild 5.27a sinkt der Membranwiderstand R_m in Richtung Zellmitte von beiden Seiten der Gaszufuhr entlang des Mäanders ab. R_m variiert hierbei von $0,5$ bis $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm/cm}^2$. In Bild 5.27c ist die zugehörige Stromdichteverteilung dargestellt, die sich reziprok zum Membranwiderstand verhält und von $0,3$ bis $0,6 \text{ A/cm}^2$ variiert.

Der Vergleich mit dem Geradverteiler, der im Gleichstrom (Bild 5.27b) betrieben wird, zeigt, dass hier der Membranwiderstand mit der Gaszufuhr in y-Richtung abnimmt und am Gasauslass sein Minimum von etwa $0,55 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm/cm}^2$ erreicht. In Bild 5.27d ist die zugehörige Stromdichteverteilung zu sehen, die zunächst in y-Richtung ansteigt und am Ende in Richtung Gasauslass wieder absinkt. Diese Reduktion der Stromdichte lässt sich nicht mit dem Verlauf des Membranwiderstandes erklären, da dieser kontinuierlich in y-Richtung abnimmt, was eine Zunahme der Stromdichte zur Folge hätte. Zusätzlich wird die Stromdichteverteilung durch das Potential zwischen Anode und Kathode beeinflusst, das wiederum von den Partialdrücken von Wasserstoff und Sauerstoff abhängt. Diese Partialdrücke werden vom Gaseinlass in y-Richtung immer kleiner, was auch die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode in den einzelnen Elementen reduziert und somit zu einer geringeren Stromdichte führt.

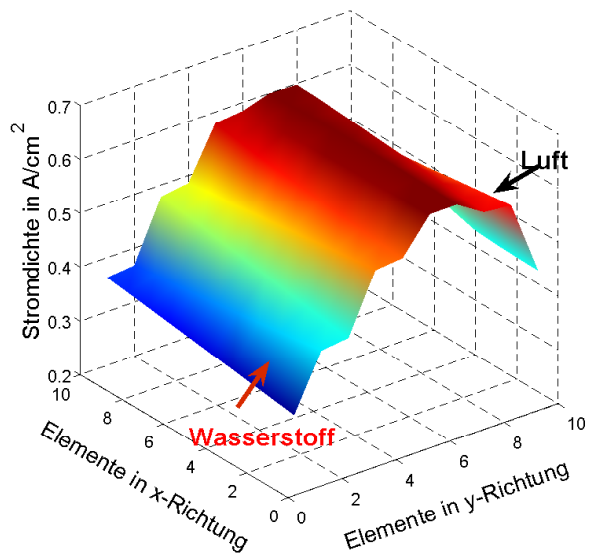
Der Verlauf des Membranwiderstandes und der Partialdrücke verhält sich genau entgegengesetzt, so dass am Gaseinlass der Verlauf des Membranwiderstandes die Stromdichteverteilung dominiert. Am Gasauslass sinkt der Membranwiderstand nur noch langsam ab, so dass hier die Reduzierung der Partialdrücke für Sauerstoff und Wasserstoff überwiegt und die Stromdichte wieder sinken lässt.



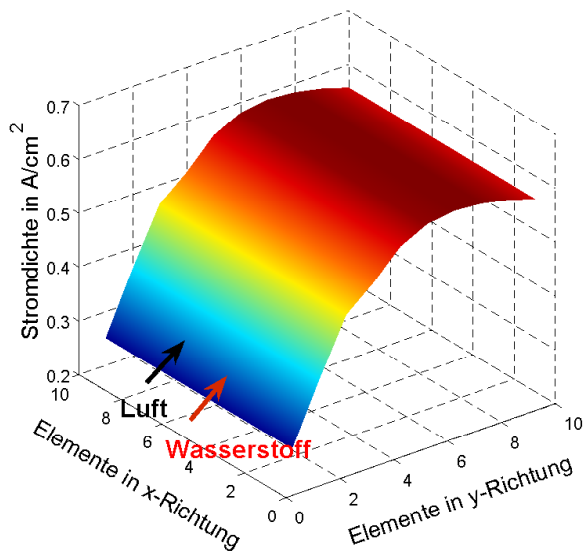
a) Mäander im Gegenstrom



b) Geradverteiler Gleichstrom



c) Mäander im Gegenstrom

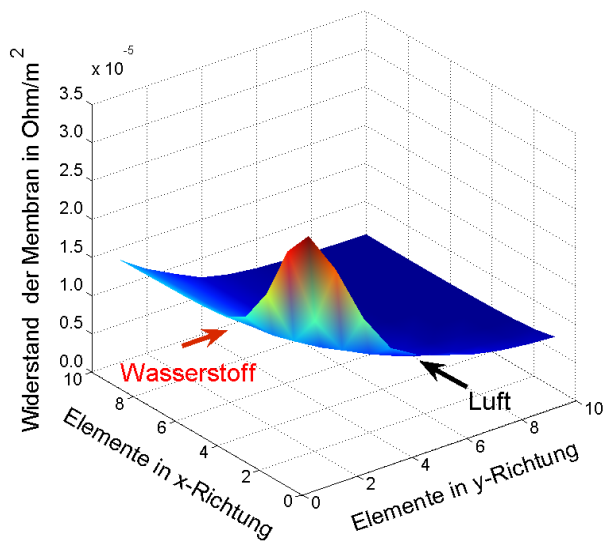


d) Geradverteiler Gleichstrom

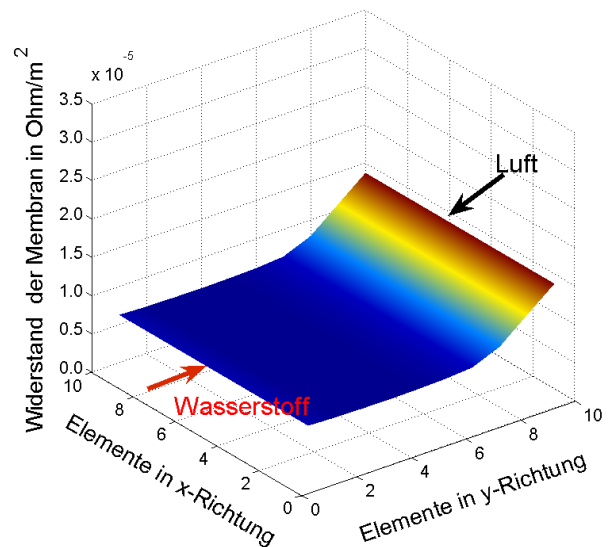
Bild 5.27: Membranwiderstand und Stromdichte bei einer relativen Feuchte von 80 %

Bei den Geradverteilern, die im Kreuz- bzw. Gegenstrom betrieben werden, ergeben sich die in Bild 5.28 dargestellten Verläufe für den Membranwiderstand und die Stromdichteverteilung. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen für einen Geradverteiler mit Gleichstromprinzip, so erkennt man, dass der mittlere Membranwiderstand und auch die Maximalwerte geringer sind. Bei der Stromdichteverteilung ergibt sich für den Geradverteiler im Kreuzstrom der zu erwartende Verlauf, bei dem die Stromdichte in y-Richtung ansteigt. In x-Richtung steigt diese anfangs ebenfalls an, bevor sie dann aufgrund des geringeren Partialdruckes von Sauerstoff wieder absinkt. Für den Geradverteiler im Gegenstrom steigt der Membranwiderstand in y-Richtung zunächst flach und später

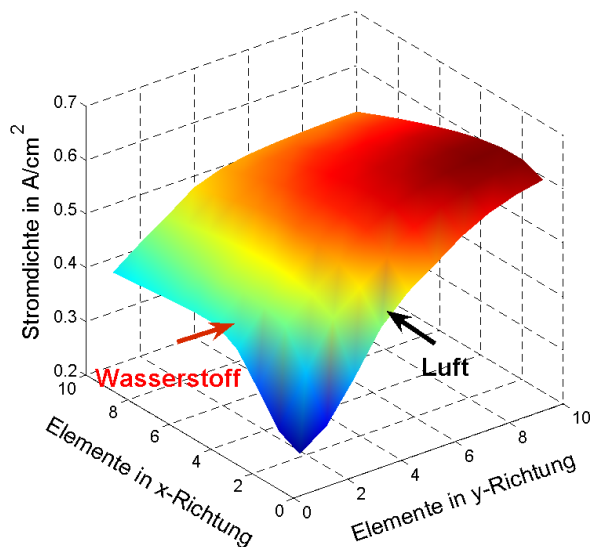
Richtung Luftzufuhr vergleichsweise steil an. Der Verlauf des Membranwiderstandes verhält sich entsprechend genau umgekehrt.



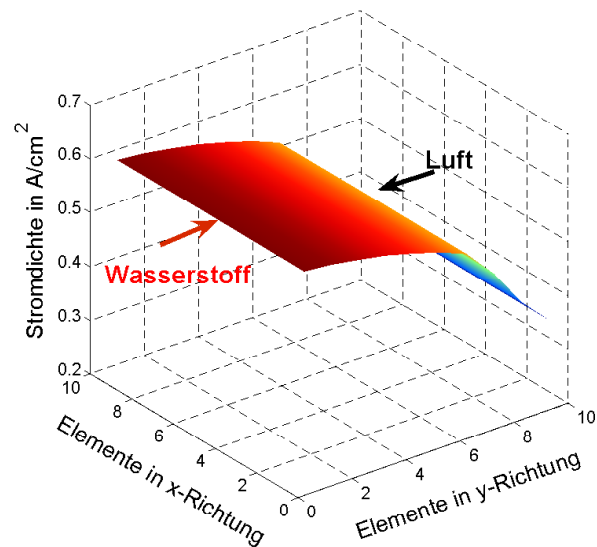
a) Geradverteiler Kreuzstrom



b) Geradverteiler Gegenstrom



c) Geradverteiler Kreuzstrom



d) Geradverteiler Gegenstrom

Bild 5.28: Membranwiderstand und Stromdichteverteilung bei Geradverteilern

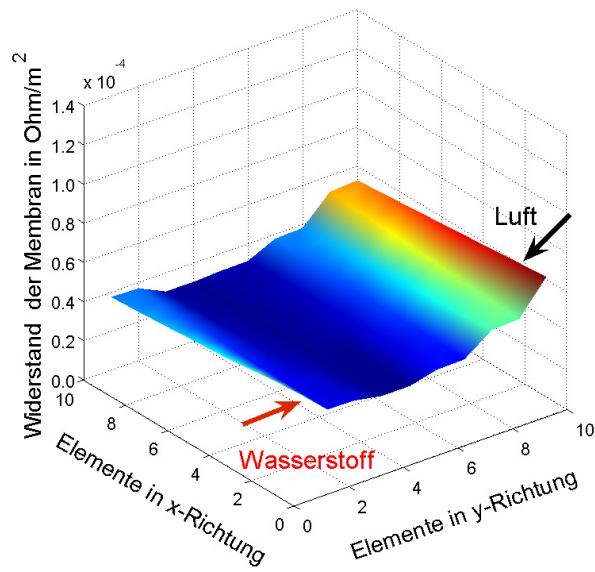
5.5.5 Verschiedene Gasverteiler bei reduzierter Befeuchtung

Bei einer Verringerung der relativen Feuchte auf 40 % bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ unter sonst gleichen Bedingungen ergeben sich höhere Membranwiderstände und daraus resultierend auch geringere Zellspannungen. Der Membranwiderstand ist unter diesen Betriebsbedingungen in der Mitte des Mäanders am geringsten (Bild 5.29a), da auf der Kathode Wasser entsteht, das zur Befeuchtung der Membran beiträgt. Die ungenügende Befeuchtung wirkt sich auf der Kathode durch den höheren Durchfluss stärker aus, was dazu führt, dass der Membranwiderstand an der Luftzufuhr hoch ist und auch nur langsam absinkt. Das Produktwasser auf der Kathode gelangt durch Rückdiffusion auf die Anode und trägt dort zur Befeuchtung bei. Der Membranwiderstand ist bei 40 % relativer Feuchte bis zu viermal höher als bei 80% und erreicht bei dem Mäander Werte von maximal $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm/cm}^2$. In Bild 5.29c ist die zugehörige Stromdichteverteilung abgebildet, welche sich indirekt proportional dem Membranwiderstand verhält.

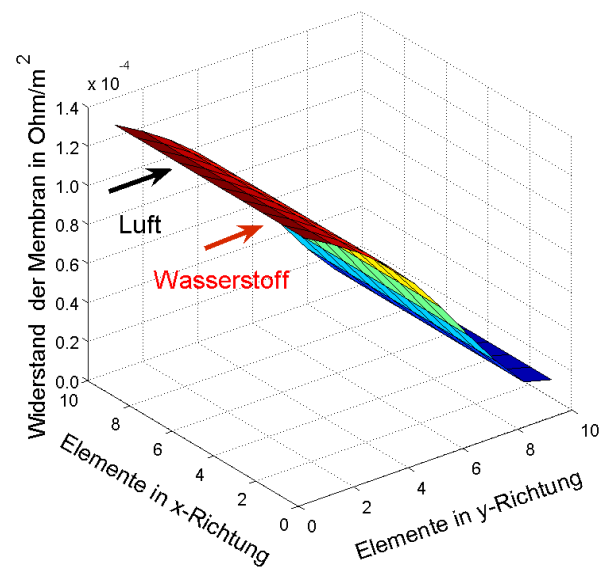
Wesentlich extremer verläuft der Membranwiderstand bei einem Geradverteiler, der im Gleichstromprinzip betrieben wird (Bild 5.29b). Dieser erreicht an der Gaszufuhr von Wasserstoff und Sauerstoff Werte über $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm/cm}^2$ und somit doppelt so hohe Werte wie bei einem Mäander. Der Membranwiderstand sinkt nur langsam ab, da hier die Membran von der Gaszufuhr aus stark austrocknet, was zu einer geringen Stromdichte (Bild 5.29d) und somit auch zu einer geringen Wasserproduktion führt. Wird wenig Wasser produziert, dann bleibt die Zelle auch in diesen Bereichen sehr trocken. Erst spät in Richtung Gasauslass sinkt der Membranwiderstand stark ab und daraus resultierend steigt die Stromdichte steil an. Insgesamt ist unter diesen Betriebsbedingungen der Membranwiderstand auch gegenüber dem Mäander bei gleichen Bedingungen hoch.

Bei einem Geradverteiler im Kreuzstrom (Bild 5.30a) ist durch die gering befeuchtete Luft- und Wasserstoffzufuhr der Membranwiderstand an der Gaszufuhr hoch, was zu einer geringen Stromdichte und damit wenig Produktwasser führt. An der Luft- und Wasserstoffzufuhr beträgt der Widerstand fast $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm/cm}^2$. Dieser sinkt in x- und y-Richtung durch die zunehmende Wasserproduktion und damit Membranbefeuchtung nur langsam ab. Dies spiegelt sich auch in der Stromdichteverteilung (Bild 5.30b) wider, die anfangs gering ist und bis fast $1,5 \text{ A/cm}^2$ ansteigt.

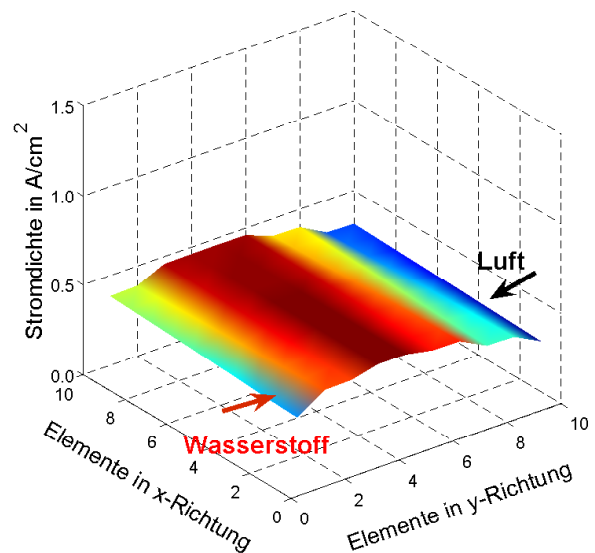
Wird der Geradverteiler im Gegenstrom betrieben, dann sinkt der Membranwiderstand (Bild 5.30b) sowohl von der Wasserstoff- als auch von der Luftseite zur Zellmitte hin ab. Insgesamt ergibt sich hierbei ein mittlerer Widerstand, der mit dem Mäander zu vergleichen ist. Auch die Stromdichteverteilung verläuft hier ohne hohe Stromspitzen, so dass hier die Stromdichte-Spannungskennlinie vergleichsweise flach verläuft.



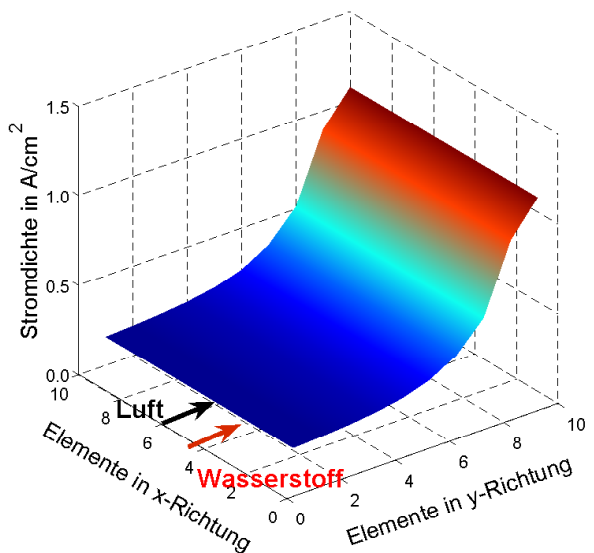
a) Mäander im Gegenstrom



b) Geradverteiler Gleichstrom

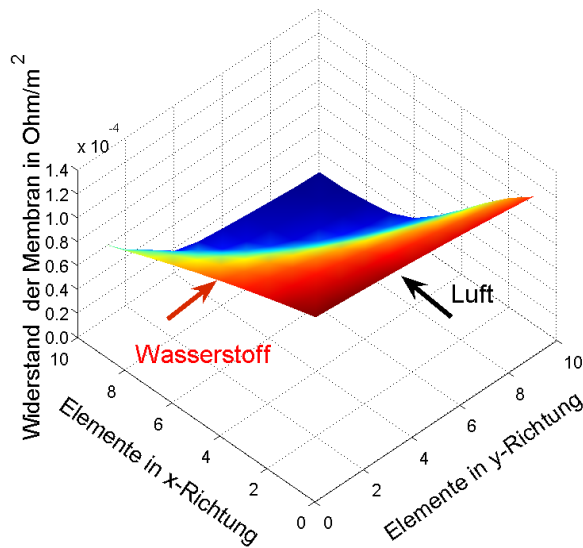


c) Mäander im Gegenstrom

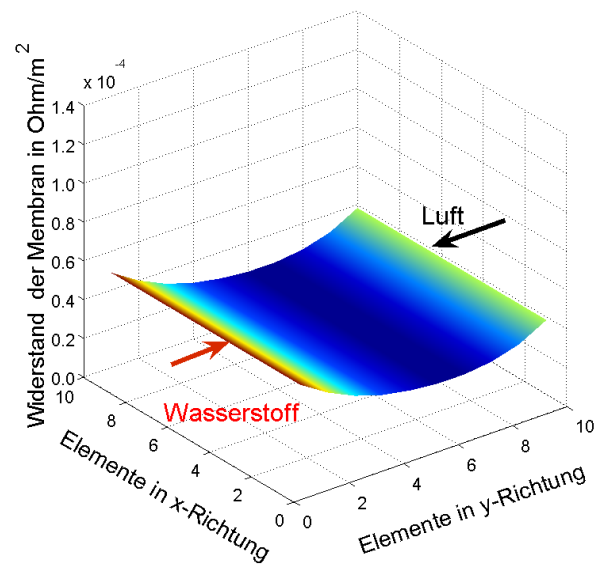


d) Geradverteiler Gleichstrom

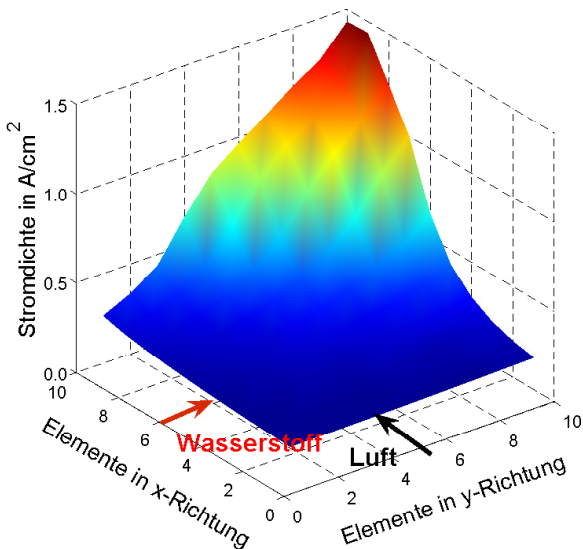
Bild 5.29: Membranwiderstand und Stromdichteverteilung bei 40 % relativer Feuchte



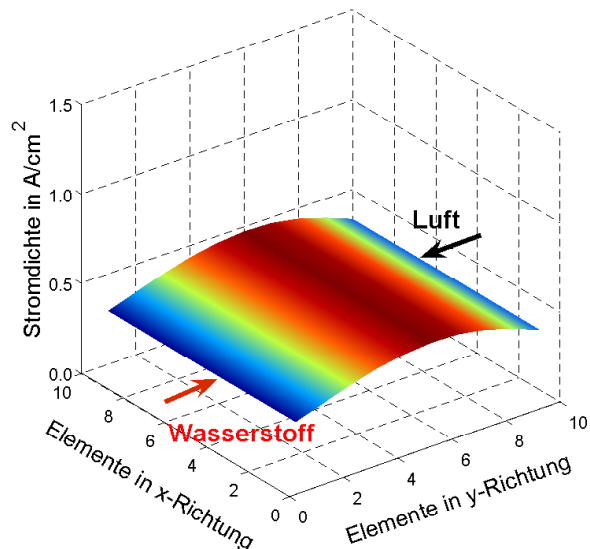
a) Geradverteiler Kreuzstrom



b) Geradverteiler Gegenstrom



c) Geradverteiler Kreuzstrom



d) Geradverteiler Gegenstrom

Bild 5.30: Membranwiderstand und Stromdichteverteilung bei 40 % relativer Feuchte

Der unterschiedliche Membranwiderstand und die inhomogene Stromdichteverteilung bei den verschiedenen Gasverteilern beeinflussen den Verlauf der Stromdichte-Spannungskennlinie in Bild 5.31. Bei einer relativen Feuchte von 80 % verläuft die Kennlinie bei dem Geradverteiler im Gleichstromprinzip immer unter der des Mäanders. Zum einen ist der mittlere Membranwiderstand etwas höher und zum anderen ist die Stromdichteverteilung inhomogener, was ebenfalls mehr Verluste verursacht. Die Kennlinien bei 40 % relativer Feuchte zeigen prinzipiell den gleichen Verlauf. Jedoch sinken gerade bei kleinen Stromdichten die Zellspannungen zunächst stärker aufgrund ungenügender Wasserproduktion ab. Ab einer Stromdichte von fast $0,2 \text{ A/cm}^2$ werden die Kennlinien wieder flacher. Die Zellspannungen bei geringerer Befeuchtung liegen jedoch immer unter denen bei 80 % relativer Feuchte. Zusammenfassend ergibt sich, dass der

Mäander insbesondere bei unzureichender Befeuchtung deutliche Vorteile gegenüber Geradverteilern hat, die im Parallel- oder Gegenstrom betrieben werden.

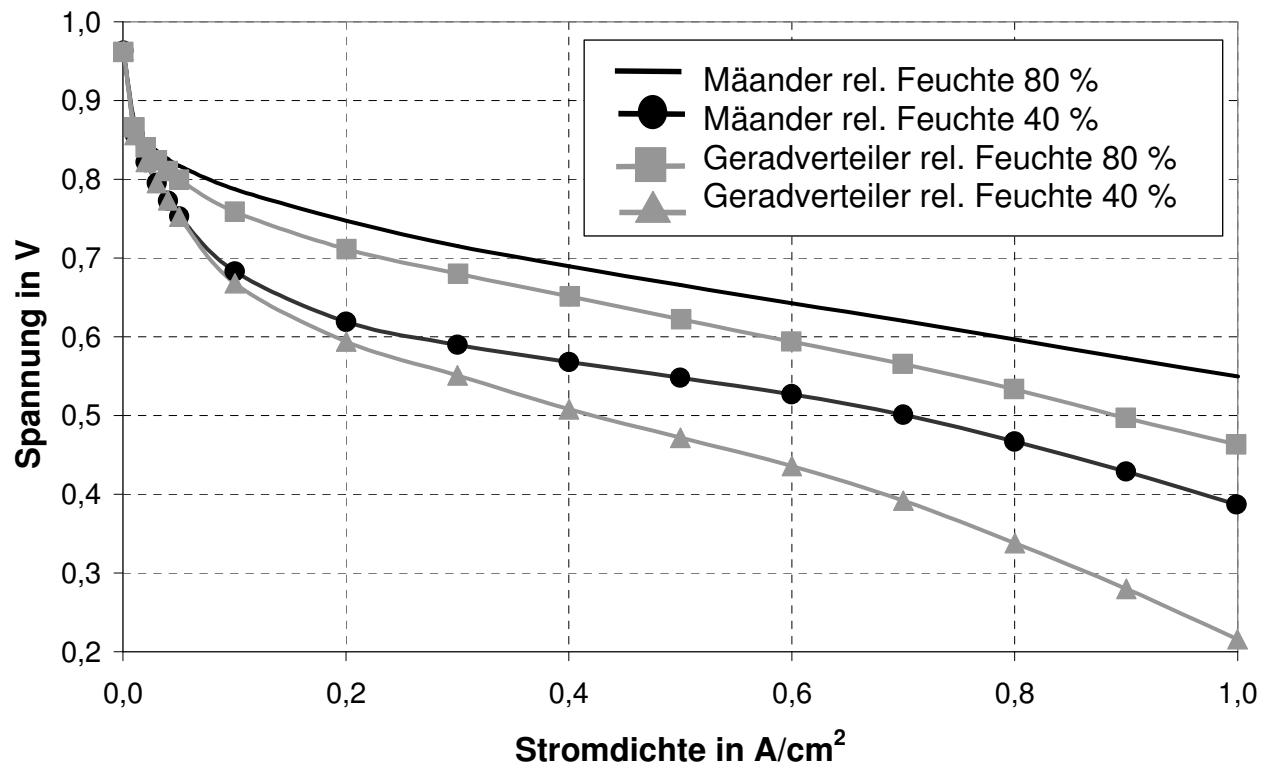


Bild 5.31: Einfluss des Gasverteilers bei unterschiedlicher Befeuchtung (Simulation)

5.6 Extreme Belastungen

Nach den verschiedenen Messreihen werden Tests mit extremen Belastungen hinsichtlich Temperaturerhöhung bis auf 95 °C und reduzierter Befeuchtung durchgeführt. Kritische Betriebszustände und sich daraus ergebende mögliche irreversible Degradation oder kompletter Ausfall des Stacks wurden ebenfalls betrachtet, um die Effekte direkt vor und während des Versagens zu untersuchen.

5.6.1 Temperaturerhöhung bei ausreichender Befeuchtung

Zunächst wurde bei ausreichender Befeuchtung des Wasserstoffs und der Luft die Temperatur in 5 °C Schritten bis auf 95 °C erhöht. Die verwendeten Membranen vom Typ PRIMEA MESGA, Serie 5761 mit der Dicke 18 µm wurden von der Firma Gore geliefert. Die Gasdiffusionsschichten stammen von der Firma SGL Carbon und sind vom Typ SIGRACET 10 BB mit einer Dicke von 420 µm. Die Messungen wurden unter den in Tabelle 5.2 dargestellten Betriebsbedingungen durchgeführt. Der Taupunkt für die

zugeführten Gase wurde bei den Messungen konstant gehalten, was zu geringeren relativen Feuchten mit zunehmender Temperatur führt.

Tabelle 5.2: Betriebsparameter und Stackdaten

	Taupunkt	Umsatz	Druck	Kat. Beladung
Anode	79,5 °C	50 %	1,2 bar	0,44 mg Pt 0,2 mg Pt/Ru
Kathode	79,5 °C	25 %	1,2 bar	0,6 mg Pt

In Bild 5.32 ist der Verlauf für Stacktemperaturen von 85 °C, 90 °C und 95 °C dargestellt. Die relative Feuchte sinkt mit zunehmender Temperatur ab, was einen geringeren Wassergehalt in der Membran zur Folge hat und damit zu höheren Verlusten führt. Daher fallen die Kennlinien bei höherer Temperatur insbesondere für höhere Stromdichten stärker ab. Bei einer Stromdichte von 1,0 A/cm² ist die Spannung bei 90 °C etwa 0,03 V und bei 95 °C etwa 0,09 V höher gegenüber der Kennlinie bei 85 °C. Bei weiteren Messreihen, die anschließend durchgeführt wurden, war keine Leistungsverminderung oder Degradation aufgrund der erhöhten Temperatur festzustellen.

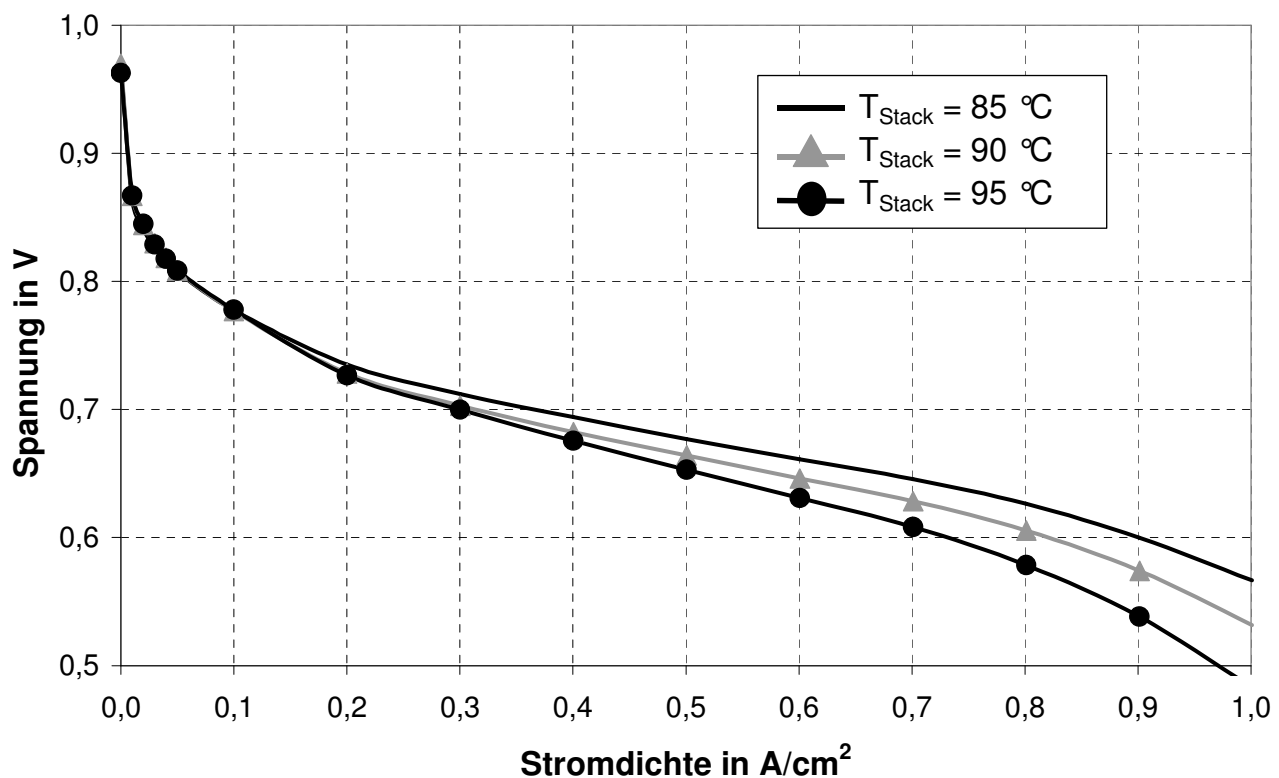


Bild 5.32: Temperaturerhöhung bei ausreichender Befeuchtung (Messung)

5.6.2 Betrieb mit geringer Befeuchtung bei hohen Temperaturen

Nachdem alle stationären und dynamischen Messungen bei 60 °C und mit ausreichender Befeuchtung bei 80 °C abgeschlossen waren, wurden die Messungen mit geringer Befeuchtung bei 80 °C durchgeführt. Bei den Messungen mit zunehmend trockener Gaszufuhr wurde eine Gore Membran der Dicke 35 µm und eine Schichtdicke für die Gasdiffusionslage von 420 µm verwendet. Alle weiteren Parameter sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: Betriebsparameter und Stackdaten

	Relative Feuchte	Umsatz	Druck	Kat. Beladung
Anode	0 %	50 %	1,2 bar	0,4 mg Pt 0,2 mg Pt/Ru
Kathode	98 %	25 %	1,2 bar	0,6 mg Pt

In Bild 5.33 ist der gemessene Verlauf von zwei Zellspannungen in Abhängigkeit der Stromdichte dargestellt. Die Zellspannungen aller übrigen Zellen des Stacks verlaufen ähnlich der vollständig intakten Zelle, so dass aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nur die Zellspannung einer intakten Zelle dargestellt ist.

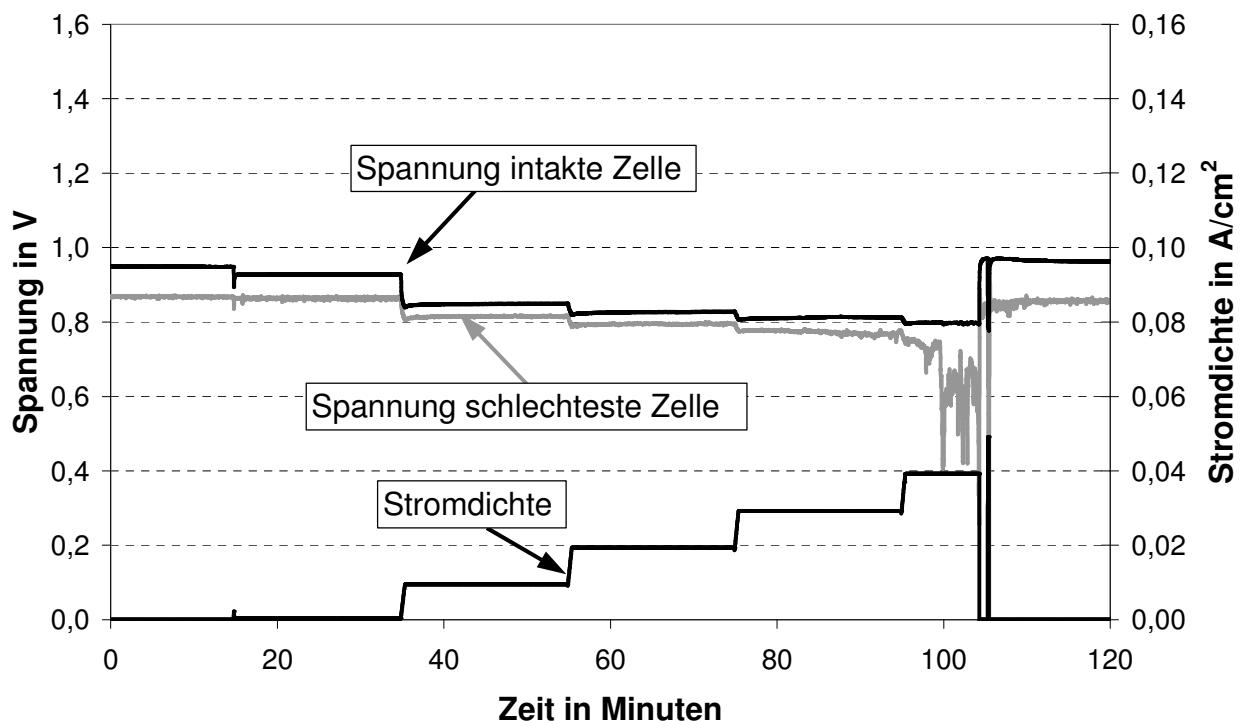


Bild 5.33: U-I Kennlinie bei zu geringer Befeuchtung (Messung)

Auffällig ist, dass die Leerlaufspannung der schlechtesten Zelle bereits zu Beginn der Messungen um 0,08 V unter den übrigen Zellspannungen liegt. Die Ursache für diesen Effekt liegt in der Vorgeschichte der Zelle in vorangegangenen Messungen, bei denen die

Befeuchtung dieser Zelle zu gering war und es daher zu Degradation gekommen war. Dieser Effekt der Degradation ist für Nafion Membranen in [Pie99] beschrieben. Bei Erhöhung der Stromdichte bis auf $0,03 \text{ A/cm}^2$ verringert sich die Differenz bis auf $0,02 \text{ V}$. Bei weiterer Erhöhung auf $0,04 \text{ A/cm}^2$ ist die Zellspannung der dritten Zelle nicht mehr konstant, sondern variiert unregelmäßig zwischen $0,75 \text{ V}$ und $0,2 \text{ V}$, bevor diese dann komplett zusammenbricht. Nach der Reduktion der Stromdichte steigt die Spannung der vorgeschädigten Zelle zwar wieder an, bleibt aber wesentlich geringer als die übrigen Zellspannungen.

Hier liegt die Vermutung nahe, dass die Membran der dritten Zelle durch die extreme Belastung beschädigt wurde. In Bild 5.34 sind der Vergleich der Spannungsschwankungen für die Zelle 1 und Zelle 3 sowie die Druckdifferenz über der Membran in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Die Zellspannung der Zelle 1 hat nur geringe Spannungsschwankungen, die bei der hier gewählten Auflösung nicht zu erkennen sind. Die Druckdifferenz über der Membran ist betragsmäßig dargestellt, wobei der Betrag in y-Richtung abnimmt.

Der Vergleich der Zellspannung der geschädigten Zelle mit der Druckdifferenz über der Membran zeigt, dass die Druckänderung auch eine Spannungsänderung hervorruft. Mit steigender Druckdifferenz zwischen Kathode und Anode, sinkt die Zellspannung der geschädigten Zelle ab und mit sinkender Differenz steigt sie wieder an. Der Grund hierfür ist der Gastransport durch die Membran, der zu einer Mischpotentialbildung und damit zu verringerter Zellspannung führt. An mindestens einer Stelle ist die Membran dieser Zelle schon so stark geschädigt, dass nicht nur die Wasserstoff- sondern auch Sauerstoffmoleküle durch die Membran strömen können. Dies führt bei höherem Druck der Kathode gegenüber der Anode dazu, dass Sauerstoff auf die Anodenseite kommt und sich auch dort ein Mischpotential ausbildet, das zur Reduzierung der Zellspannung führt. Aufgrund der Tatsache, dass der Verlauf der Zellspannung sehr genau dem Verlauf der Druckdifferenz folgt, bildet sich ein Mischpotential mit variierender Amplitude auch auf der Anodenseite aus. Bemerkenswert hierbei ist, dass trotz geringer Druckschwankungen der Einfluss auf die Zellspannung der geschädigten Zelle sehr groß ist.

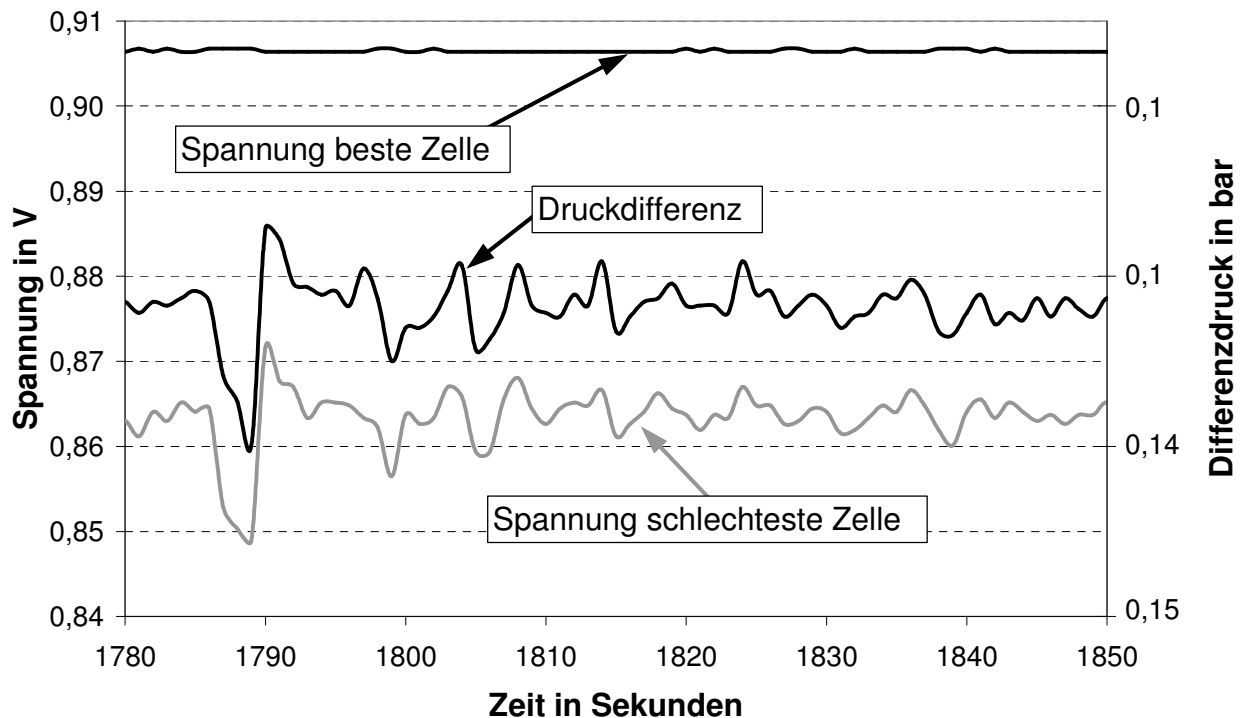


Bild 5.34: Verlauf der Zellspannung in Abhängigkeit der Druckdifferenz (Messung)

Der hier dargestellte Effekt kann genutzt werden, um im laufenden Betrieb durch Verändern der Druckdifferenz eine Schädigung der Membranen im Stack erkennen zu können. Bewirkt eine Druckerhöhung auf der Kathodenseite eine Verringerung der Zellspannung insbesondere im Leerlauf oder bei geringen Stromdichten, so kann daraus abgeleitet werden, dass die Degradation der Membran dieser Zelle fortgeschritten ist und mit einem Ausfall des gesamten Stacks zu rechnen ist. Dabei kann die Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode je nach Stack bis zu 1,0 bar betragen.

Des Weiteren kann dieses Verfahren genutzt werden, um Inhomogenitäten z.B. kleine Löcher oder Schwachstellen der Membran-Elektroden-Einheiten während der Herstellung einfach zu erkennen. Es genügt hierbei die Anodenseite mit einem Gas, das Wasserstoff enthält zu versorgen und in Abhängigkeit des angelegten Differenzdrucks die Zellspannung zu messen. Um den Aufbau möglichst einfach zu gestalten, kann der Druck auf der Anodenseite je nach Membrantyp bis unter 0,1 bar absolut reduziert werden, was dann einer Druckdifferenz über der Membran bei Atmosphärendruck von 0,9 bar entspricht. So können im Herstellungsprozess geschädigte oder schlechte Membranen leicht aussortiert werden, ohne diese erst im gesamten Stack testen zu müssen. Wird diese Testprozedur am gesamten Stack noch vor der Auslieferung durchgeführt, so kann hier relativ einfach festgestellt werden, ob bei dem Zusammenbau des Stacks eine MEA geschädigt wurde.

Bei nachfolgenden Messungen am Stack mit der geschädigten Zelle wurde nach mehreren Stunden auch die Zellspannung während der Zerstörung der Membran in Bild 5.35

aufgezeichnet. Die Spannung der Zelle ist hier schon zu Beginn der Messungen geringer als die der übrigen Zellen. Nach 2 Minuten fällt die Zellspannung der dritten Zelle schnell ab und pendelt dann im weiteren Verlauf der Messung um 0,2 Volt. Parallel dazu sinken auch die übrigen Zellspannungen leicht ab, da durch das Leck in der dritten Zelle jetzt viel Gas durch das Loch in der Membran strömt. Damit bildet sich auch ein Mischpotential in den übrigen Zellen aus. Im weiteren Verlauf der Messung wurde die Stromdichte geringfügig auf $0,0002 \text{ A/cm}^2$ erhöht, was nur einen geringen Einfluss auf die ohnehin schon sehr niedrige Spannung der dritten Zelle hat, aber zu einer Reduzierung der übrigen Zellspannungen führt. Insbesondere die Zelle mit der höchsten Leerlaufspannung fällt unter diesen Bedingungen am stärksten ab. Anschließend wurden die Messungen an diesem Stack aus Sicherheitsgründen gestoppt.

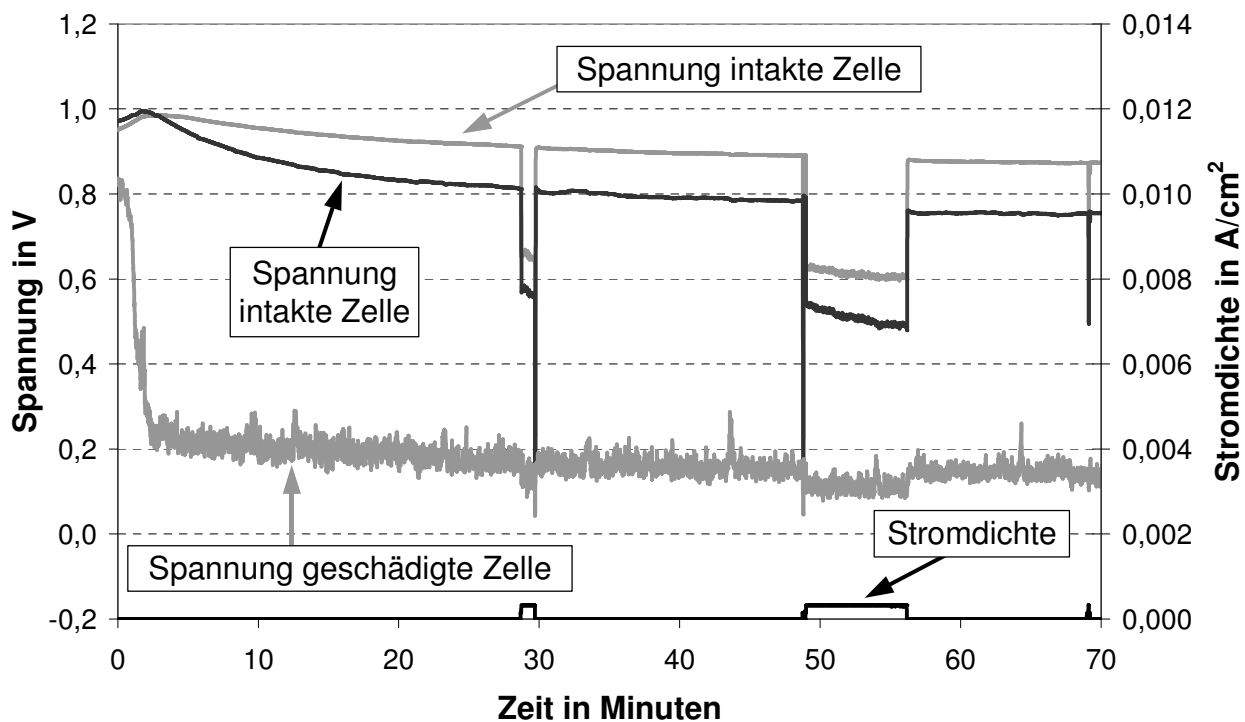


Bild 5.35: Zellspannung während der Zerstörung des Stacks (Messung)

Der Einfluss der Druckdifferenz wurde noch bei weiteren kritischen Betriebspunkten, wie dem Fluten einer oder mehrerer Zellen bei hohen Stromdichten und ausreichender Befeuchtung untersucht. Hier konnte kein direkter Zusammenhang zwischen dynamischen Druckdifferenzen über der Membran und der Zellspannung festgestellt werden.

6 Dynamisches Verhalten bei Variation der Betriebsbedingungen

Mit dem in dieser Arbeit entwickeltem Modell kann man das stationäre und dynamische Verhalten für verschiedene auch kritische Betriebsbedingungen detailliert untersuchen. Anhand dieser Ergebnisse können ungünstige oder schädigende Betriebsbedingungen vermieden werden. Zusätzlich werden Sensitivitätsanalysen durchgeführt, um die Stackparameter zu optimieren.

6.1 Verhalten bei einem Stromsprung mit geringer Befeuchtung

In Bild 6.1 sind die einzelnen Spannungsverluste bei 60 °C für den in Bild 4.4 angegebenen stufenförmigen Stromverlauf dargestellt. Die Spannungsverluste der Kathode bestimmen das Zellverhalten insbesondere bei kleinen Strömen. Mit zunehmendem Strom steigen die Spannungsverluste von 0,4 V bei 5 A bis zu 0,5 V bei 80 A an.

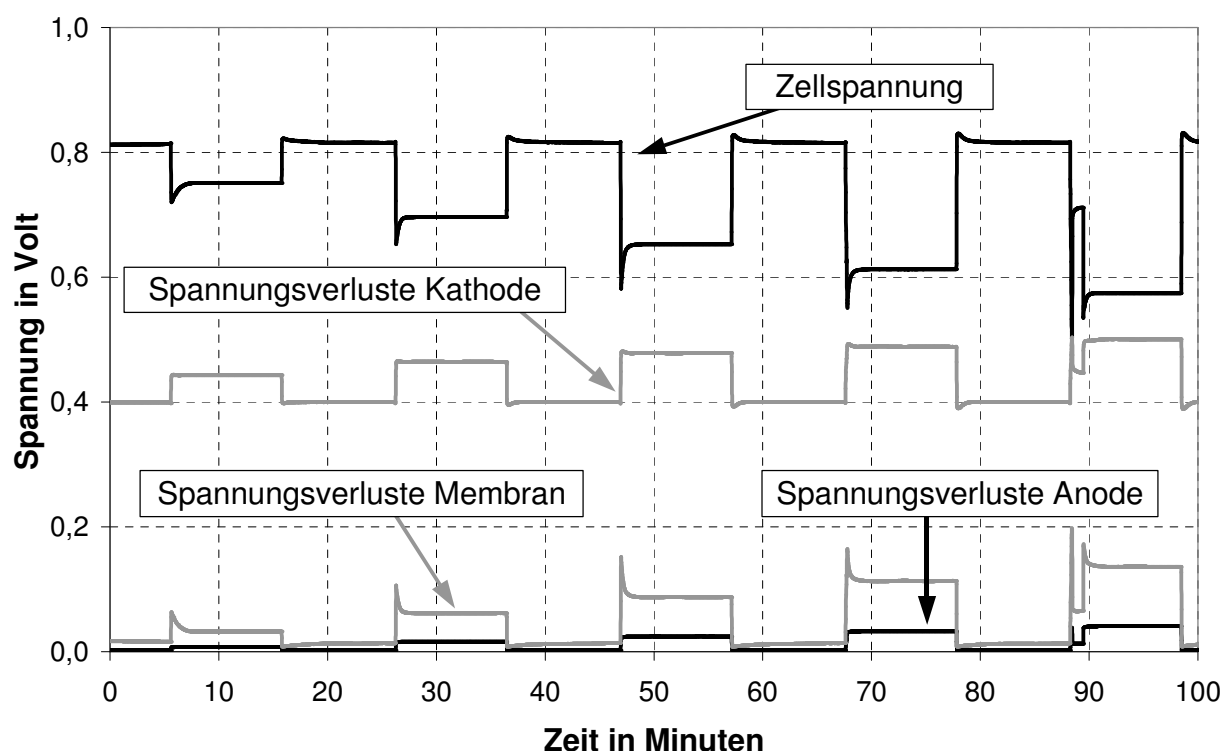


Bild 6.1: Spannungsverluste bei dem dynamischen Stromverlauf aus Bild 4.4 (Simulation)

Die Spannungsverluste an der Anode sind hier fünffach vergrößert dargestellt. Diese sind dem Verlauf der Kathodenverluste ähnlich, jedoch mit deutlich geringerer Amplitude von maximal 0,02 V. Die Membranverluste steigen annähernd proportional zum Strom an.

Allerdings ist zu beachten, dass direkt nach den Stromsprüngen die Verluste der Membran zunächst aufgrund der geringen Membranfeuchte stark ansteigen. Nach etwa einer Minute hat sich der Widerstand der Membran durch die Wasserproduktion an der Kathode auf einem niedrigeren Wert eingependelt. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird zum Teil von der Membran aufgenommen und die Membranverluste sinken entsprechend.

6.1.1 Partialdrücke im Gasverteiler

In den Simulationen und Messungen wird die Luft auf der Kathode mit einem Druck zwischen 1,1 und 1,2 bar zugeführt. Die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserdampf in dem Gasverteiler der Kathode sind vor dem Stromsprung (Bild 6.2) und nach dem Stromsprung (Bild 6.3) in x-y-Richtung dargestellt. Da der Stickstoffpartialdruck keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion hat, wird dieser nicht gesondert dargestellt.

Bei einem Strom von 5 A liegt der Sauerstoffpartialdruck am Ausgang des mäanderförmigen Gasverteilers 0,03 bar unter dem Eingangsdruck (siehe Bild 6.2). Dieser Partialdruckabfall für Sauerstoff kommt hauptsächlich durch den Verbrauch und zu einem kleinen Teil durch die Änderung des Wasserdampfpartialdruckes zustande. Der Wasserdampfpartialdruck verhält sich entgegengesetzt und steigt von ca. 0,05 bar bis 0,075 bar entlang des mäanderförmigen Gasverteilers etwa linear an.

Nach dem Stromsprung sinkt der Sauerstoffpartialdruck entlang des Gasverteilers stärker ab (Bild 6.3). Der Sauerstoffpartialdruck fällt hierbei aufgrund der Sauerstoffumsetzung während des Betriebs von 0,22 bar bis auf 0,17 bar ab. Bei einer Stromdichte von $0,8 \text{ A/cm}^2$ wird eine große Menge Wasser am Katalysator produziert, die über die Diffusionsschicht in den Gasverteiler gelangt und aus der Zelle heraustransportiert wird. Daher steigt der Wasserdampfpartialdruck entlang der Gaskanäle kontinuierlich an. Die Verläufe auf der Anodenseite für Wasserstoff und Wasserdampf sind denen der Kathodenseite ähnlich und sind hier nicht gesondert abgebildet.

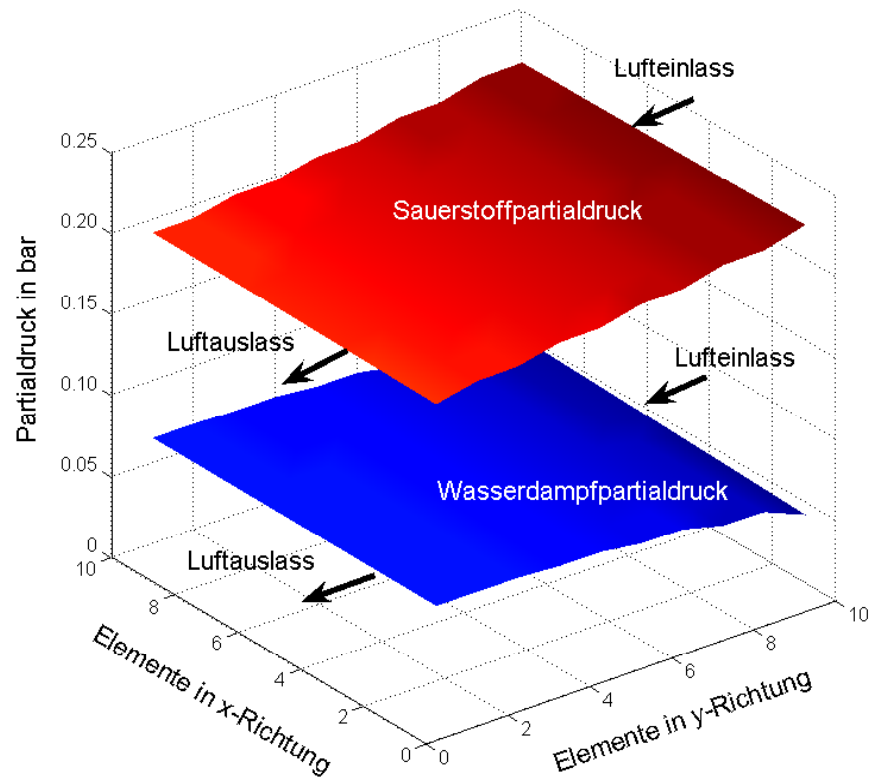


Bild 6.2: Partialdrücke im Gasverteiler auf der Kathode vor dem Stromsprung

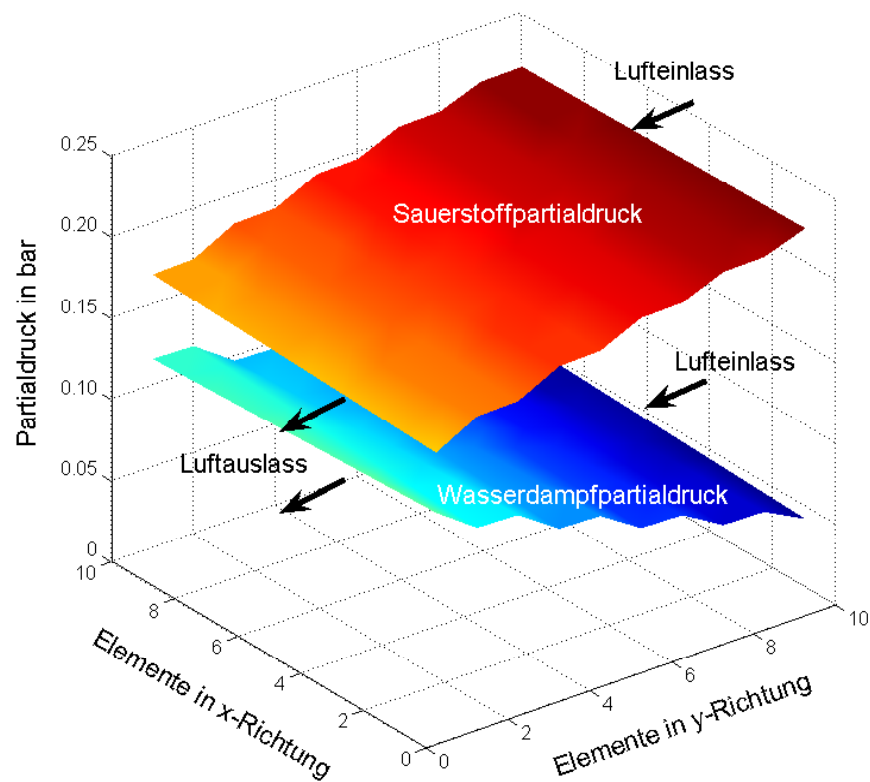


Bild 6.3: Partialdrücke im Gasverteiler auf der Kathode nach dem Stromsprung

6.1.2 Partialdrücke in der Gasdiffusionsschicht

Wie im Gasverteiler ergeben sich auch in der Gasdiffusionsschicht lokale Unterschiede für die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserdampf. In den Simulationen wurde die GDL in fünf Schichten unterteilt. In Bild 6.4 und Bild 6.5 sind die auftretenden Sauerstoffpartialdrücke am Gasverteiler und direkt an der Katalysatorschicht der Kathode abgebildet.

Bei kleinen Stromdichten von $0,05 \text{ A/cm}^2$ unterscheiden sich die Sauerstoffpartialdrücke in den einzelnen Schichten kaum [Web04]. Die Partialdrücke für Sauerstoff der dargestellten Schichten (1. und 5. Schicht) liegen fast übereinander. Verschiedene Partialdrücke treten jedoch über der Zellfläche auf, was durch den mäanderförmigen Gasverteiler und dessen unterschiedliche Partialdrücke für Sauerstoff verursacht wird.

Bei hohen Strömen ergibt sich ein Partialdruckabfall für Sauerstoff auch entlang des Gasvertailers, wie in Bild 6.5 erkennbar ist. Hinzu kommt der Partialdruckabfall für Sauerstoff über der Gasdiffusionsschicht, der hier zwischen 0,02 bar und 0,05 bar beträgt. So ergibt sich an der reaktiven Schicht teilweise nur noch ein Partialdruck von 0,11 bar, was zu einer Spannungsreduzierung führt. Bei einer weiteren Steigerung der Stromdichte würde der Partialdruck am Katalysator weiter absinken. Durch die höhere Wasserproduktion, die zu flüssigem Wasser in der GDL führt, wird die Sauerstoffdiffusion weiter behindert, so dass der Sauerstoffpartialdruck bzw. die Zellspannung weiter absinken.

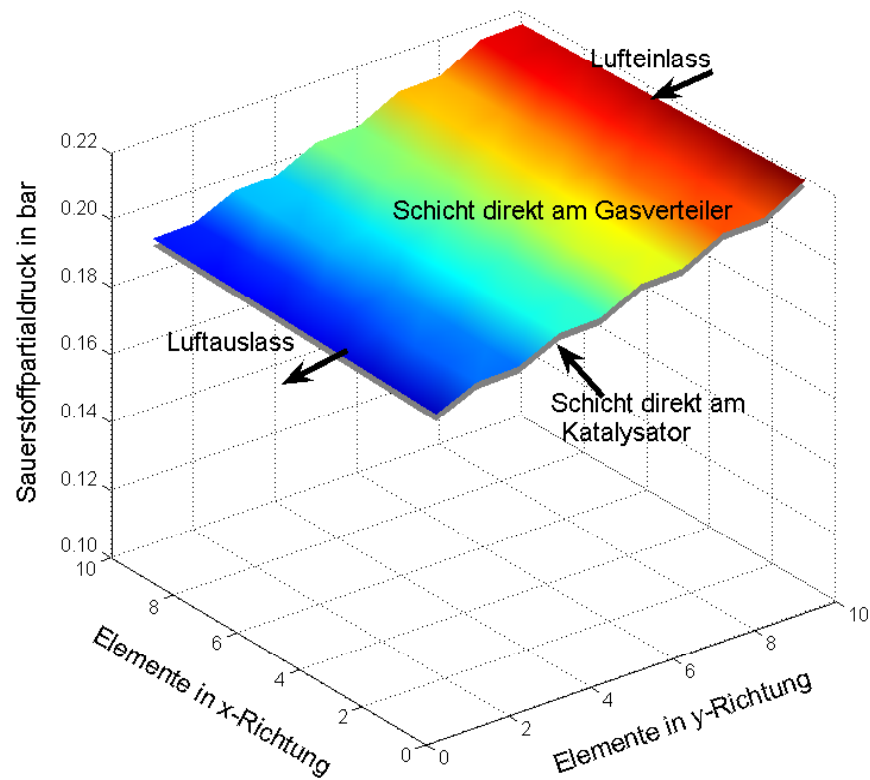


Bild 6.4: Sauerstoffpartialdrücke der GDL auf der Kathode vor dem Stromsprung

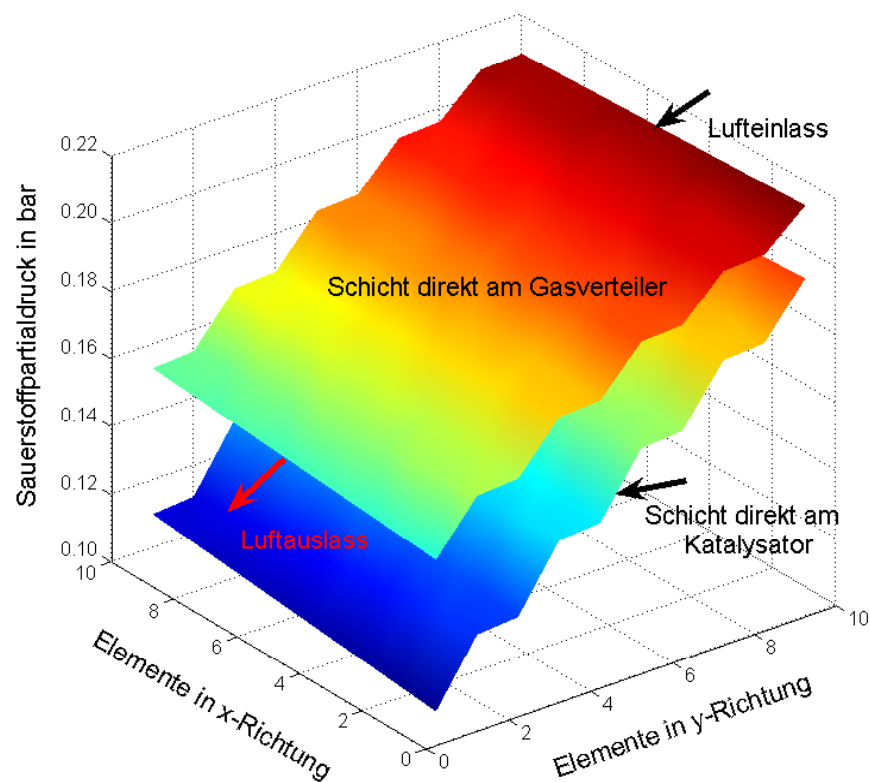


Bild 6.5: Sauerstoffpartialdrücke der GDL auf der Kathode nach dem Stromsprung

6.1.3 Wassergehalt der Membran

Für das dynamische Verhalten sind der Wassergehalt der Membran und die darüber festgelegte Protonenleitung von entscheidender Bedeutung. Es ist schwierig im dynamischen Betrieb die Bedingungen für jeden Betriebspunkt so einzustellen, dass der Membranwiderstand möglichst klein wird. Wenn man bei kleinen Strömen den Stack mit einer relativ hohen Stöchiometrie betreibt und die zugeführten Gase nicht oder zu wenig befeuchtet, erfolgt Austrocknung und Leistungsverlust der Membran. Nach einem Stromsprung sinkt die Spannung zunächst stark aufgrund des hohen Membranwiderstandes ab und erholt sich nur langsam mit zunehmender Feuchte wieder [Ful93 und Neu99]. Im Modell wird die Membran in fünf verschiedene Schichten unterteilt. In Bild 6.6 und Bild 6.7 sind die Wassergehalte der Membran in der 1. Schicht, die der Anode am nächsten ist, und in der letzten Schicht zur Kathode hin dargestellt. Der Wassergehalt wird hierbei als Lambda-Wert angegeben, der die Stoffmenge Wasser pro Mol Sulfonsäure angibt.

Der Wassergehalt der Membran in der ersten und letzten Schicht bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ A/cm}^2$ ist in Bild 6.6 dargestellt. Die Unterschiede im Wassergehalt zwischen den beiden abgebildeten Schichten sind minimal, so dass nur der Einfluss des Gasverteilers in der x-y-Ebene zu sehen ist. 50 Sekunden nach dem Stromsprung auf $0,8 \text{ A/cm}^2$ ist der Wassergehalt auf der anodenzugewandten Seite deutlich geringer als der auf der Kathodenseite. (vgl. Bild 6.7). Dies liegt an der Wasserproduktion auf der Kathodenseite, das zum Teil von der Membran aufgenommen wird. Durch die Mitführung von Wassermolekülen bei der Protonenleitung (Drag Effekt) wird die Austrocknung der Membran auf der Anodenseite noch verstärkt. Durch den Konzentrationsgradienten von Wasser in der Membran kommt es andererseits wieder zur Rückdiffusion von Wasser. Die Unterschiede im Wassergehalt von der Anoden- zur Kathodenseite hängen stark von den Membraneigenschaften ab und sind um so größer, je höher der Strom und je schlechter die Befeuchtung ist. Bei geringer Befeuchtung der zugeführten Luft und bei einer hohen Stöchiometrie auf der Kathode trocknen die Bereiche aus, in welche die Luft einströmt. Entlang des Gasverteilers wird die Luft zunehmend feuchter, was letztlich zu einem höheren Wassergehalt in der Membran führt. Der Einfluss des mäanderförmigen Gasverteilers auf den Wassergehalt in der x-y-Ebene ist hier stärker ausgeprägt als bei einer Stromdichte von $0,05 \text{ A/cm}^2$.

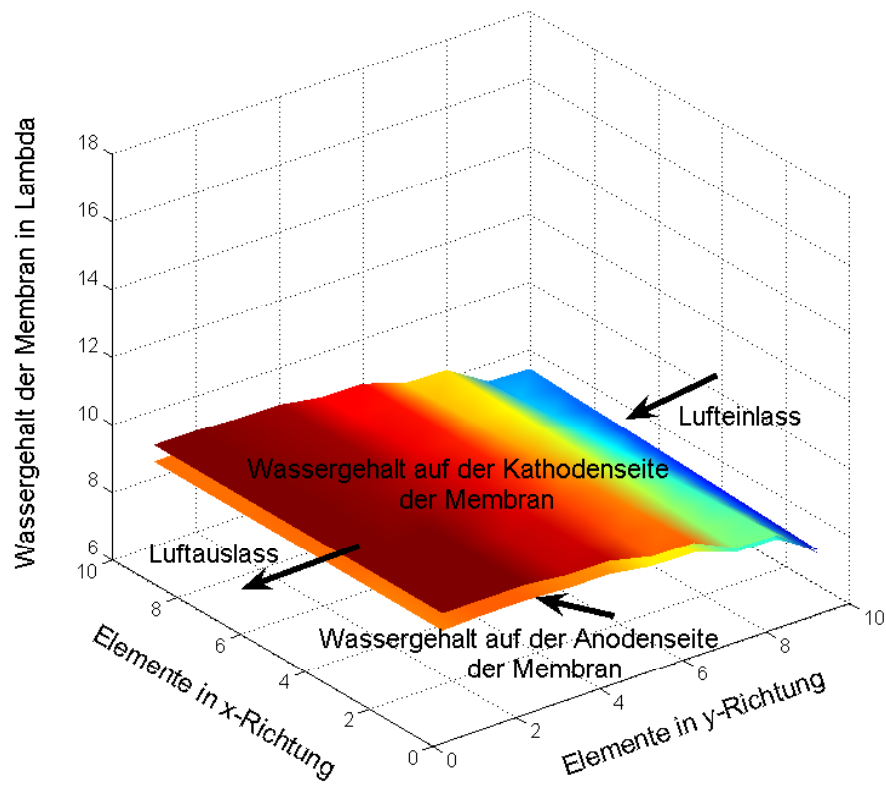


Bild 6.6: Wassergehalt der Membran vor dem Stromsprung

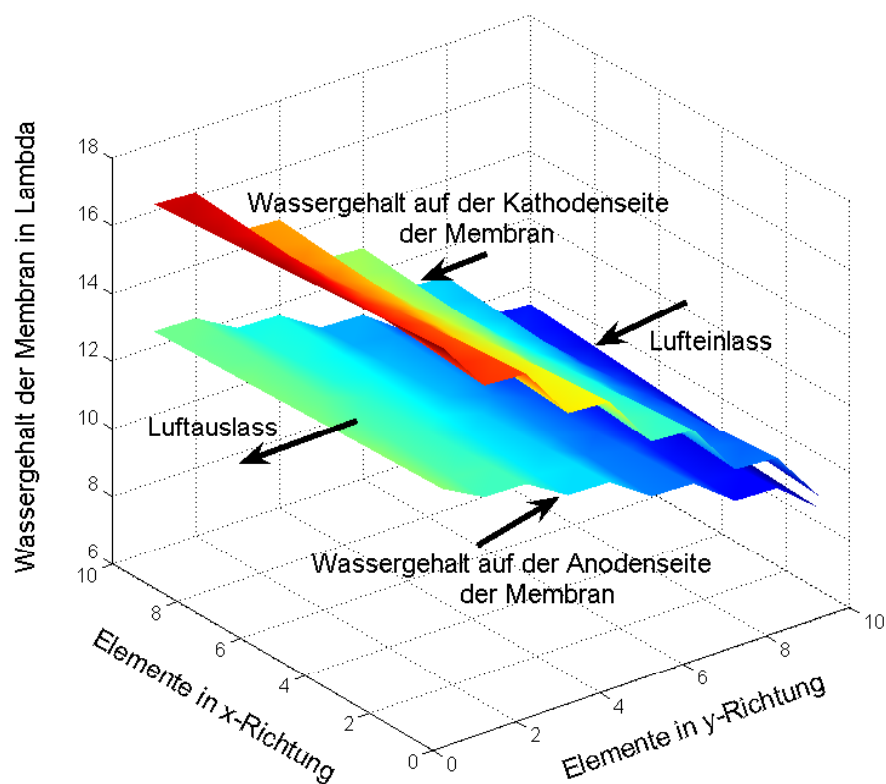


Bild 6.7: Wassergehalt der Membran nach dem Stromsprung

In Bild 6.8 ist der Wassergehalt vor und zu bestimmten Zeitpunkten nach dem Stromsprung für verschiedene Elemente in x-z-Ebene (von der Anode zur Kathode) zu sehen. Der Wassergehalt der Membran wird im Modell zu jedem Zeitpunkt berechnet und liefert somit auch dessen zeitliche Veränderung. Um Bild 6.8 übersichtlich zu halten, wurden nur drei Zeitpunkte gewählt. Der Wassergehalt steigt vor dem Stromsprung in z-Richtung (zur Kathode hin) nur unwesentlich an, was aus einem kleinen Strom und der geringen Befeuchtung resultiert. Nach dem Stromsprung wird auf der Kathodenseite merklich Wasser produziert und zusätzlich werden durch den Drag Effekt Wassermoleküle von der Anoden- zur Kathodenseite der Membran transportiert. Daher sinkt in den ersten Sekunden der Wassergehalt auf der Anode noch ab. Wenige Sekunden später steigt er jedoch durch das entstehende Produktwasser und den daraus resultierenden höheren Wassergehalt der Membran sowie der erhöhten Rückdiffusion wieder an. Der Anstieg des Wassergehalts 20 Sekunden nach dem Stromsprung ist in der Mitte von Bild 6.8 gut zu erkennen. Nach etwa 50 Sekunden hat die Membran den stationären Verlauf der Membranfeuchte für diesen Betriebspunkt erreicht. Der Wassergehalt in der Membran ist auch in [Büc01] für verschiedene Stromdichten untersucht worden. Die dort dargestellten Ergebnisse stimmen sehr gut mit den hier beschriebenen überein.

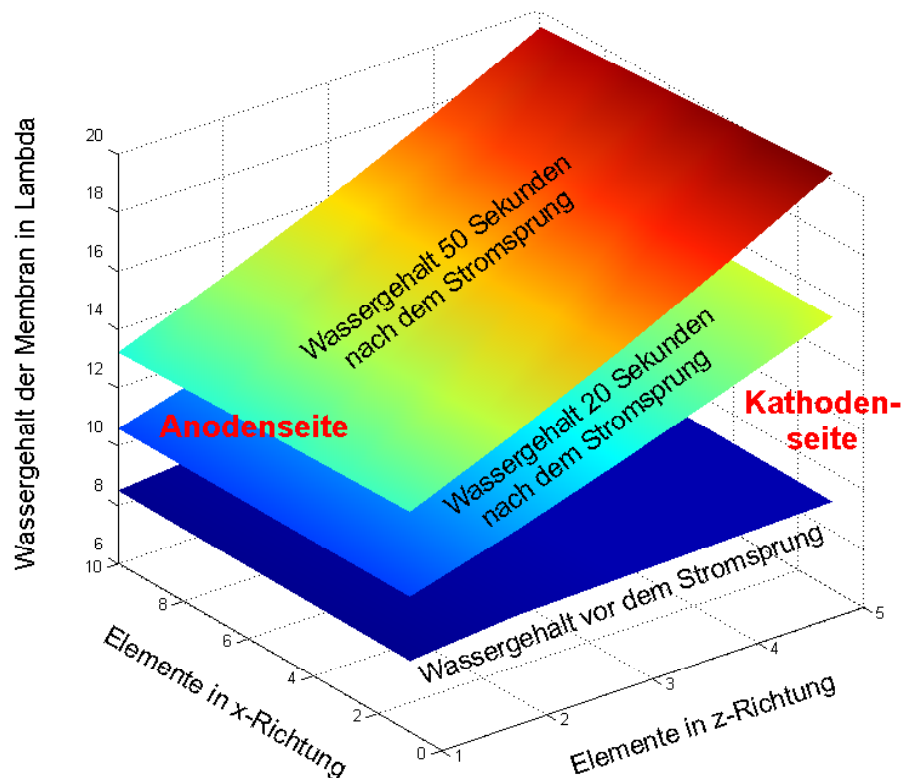


Bild 6.8: Wassergehalt vor dem Stromsprung sowie 20 und 50 Sekunden danach

Genau entgegengesetzt verhält sich der Membranwiderstand (Bild 6.9) für die verschiedenen Zeitpunkte. Vor dem Stromsprung ist der Widerstand hoch und sinkt mit zunehmender Feuchtigkeit der Membran ab. Die Spannungseinbrüche, die in dem Diagramm Bild 6.1 nach einem Stromsprung zu sehen sind, spiegeln dieses Verhalten direkt wider.

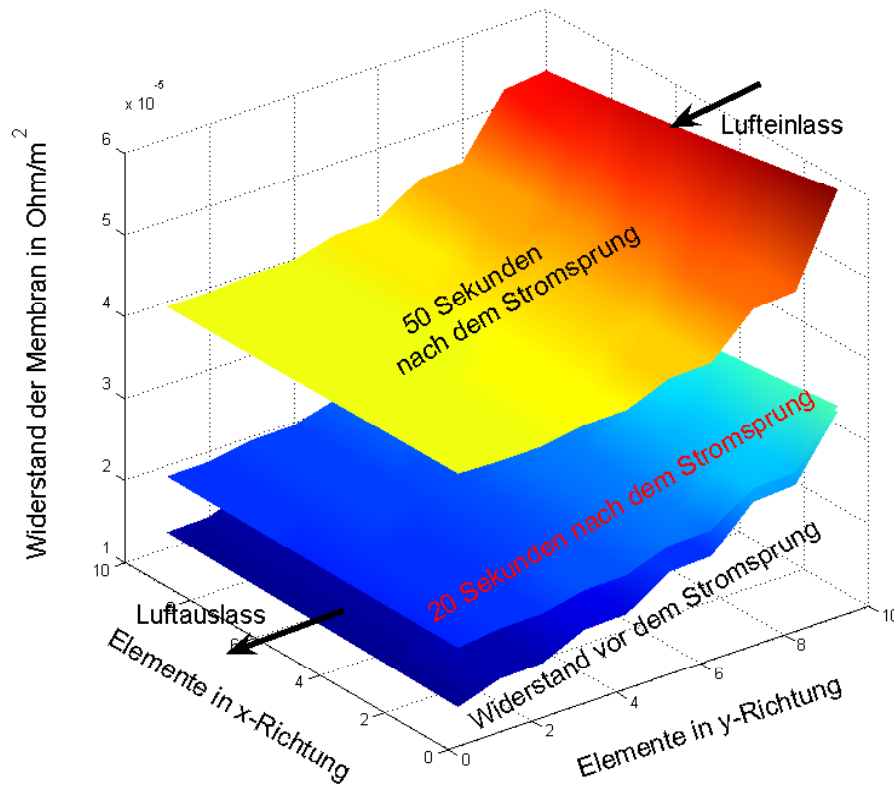


Bild 6.9: Widerstand vor dem Stromsprung sowie 20 und 50 Sekunden danach

6.1.4 Stromverteilung in der Zelle

Bei der Berechnung der Stromverteilung wird zunächst angenommen, dass die Gasdiffusionsschichten Äquipotentialflächen sind und somit das Potential von der Anode zur Kathode gleich hoch ist. Dieses Potential ergibt sich aus dem Ruhepotential oder der Leerlaufspannung abzüglich der Spannungsverluste, die sich aus den Verlusten an der Anode, Kathode und der Membran zusammensetzen. Kleinere Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserstoff bewirken ein vermindertes Ruhepotential und verursachen höhere Verluste an den Elektroden. Die Stromdichte in den verschiedenen Elementen ergibt sich dann aus den Potentialunterschieden dividiert durch den Membranwiderstand.

In Bild 6.10 ist die Stromdichteverteilung bei $0,05 \text{ A/cm}^2$ fast homogen, was sich auch durch den Membranwiderstand ergibt, der in Bild 6.9 dargestellt ist. In der ersten Sekunde nach dem Stromsprung ist die Stromverteilung ebenfalls weitestgehend homogen (hier nicht dargestellt), da sich die Membranfeuchte nicht schlagartig ändern kann. Aufgrund des

geringen Wassergehaltes führt dies zunächst zu hohen Verlusten an der Membran aufgrund des hohen Protonenleitungswiderstandes. Nach etwa 50 Sekunden ergibt sich bei diesen Betriebsbedingungen eine äußerst unterschiedliche Stromverteilung über der Zellfläche, die durch geringe Stromdichten am Lufteinlass und hohe Stromdichten am Luftauslass geprägt sind.

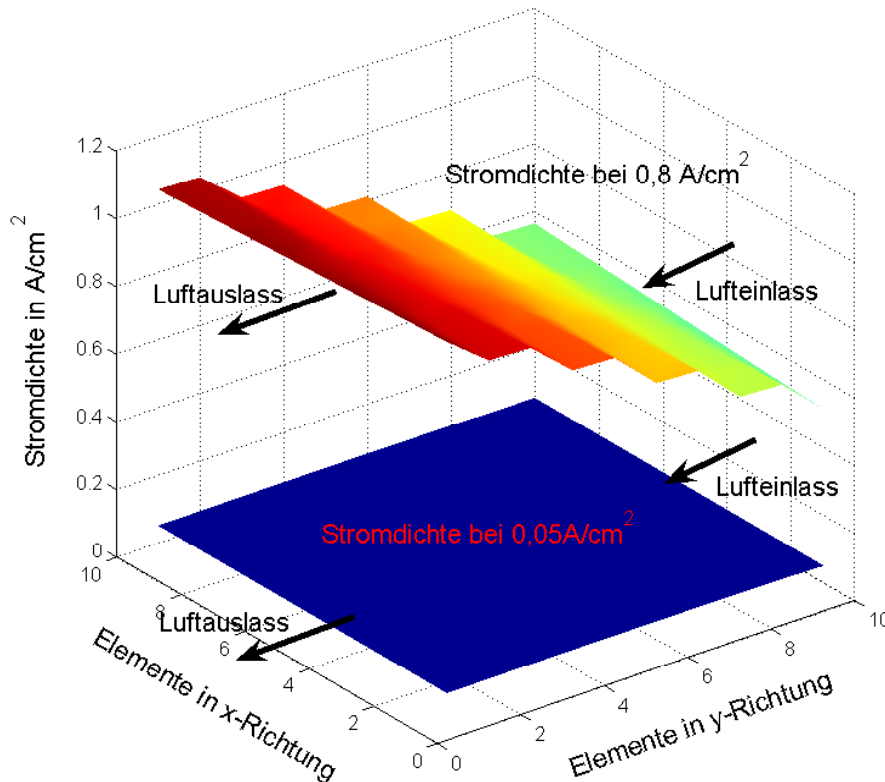


Bild 6.10: Stromverteilung vor und nach dem Stromsprung

6.2 Einfluss von Temperaturunterschieden im Stack

Während des Betriebs eines Brennstoffzellenstacks entsteht bei der Energieumwandlung etwa 50 % Wärme bezogen auf die zugeführte Energie. Diese Wärme kann bei kleinen Stacks durch natürliche Konvektion und bei größeren Stacks durch eine forcierte Kühlung abgeführt werden. Um die Betriebsbedingungen für die Einzelzellen im Stack möglichst konstant zu halten, sollten auch die Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Zellen und auch innerhalb der Zelle möglichst klein sein. Leider treten selbst bei einem mit Flüssigkeit gekühlten Stack Temperaturschwankungen auf, die das Verhalten der einzelnen Zellen beeinflussen können. Um dieses zu verdeutlichen, wurden unter den gleichen Betriebsbedingungen wie in Kapitel 6.1 (Befeuchtung Anode 20 %, Kathode 80 %, mittlere Stacktemperatur 60 °C) verschiedene Berechnungen mit dem dreidimensionalen

Modell durchgeführt. Ausgehend von einer mittleren Stacktemperatur von 60 °C wurde die Zelltemperatur um drei, fünf, sieben und zehn Kelvin verringert bzw. erhöht.

Bei einer Erhöhung um sieben Kelvin gegenüber der mittleren Stacktemperatur von 60 °C ergibt sich ein schlechteres dynamisches Zellverhalten (Bild 6.11). Die Stromdichte ist in diesem Diagramm in schwarz dargestellt und variiert von 0,05 A/cm² auf 0,2 A/cm², 0,4 A/cm², 0,6 A/cm² und 0,8 A/cm². Zu Beginn der Stromsprünge fällt die Spannung der Zelle mit erhöhter Temperatur unter die bei nur 60 °C. Nach etwa 30 Sekunden hat sich die Zellspannung beider Einzelzellen stabilisiert und die Spannungsdifferenz verringert sich zu 0,01 V bis 0,03 V je nach Belastung. Stark ausgeprägt ist der Spannungseinbruch ab 0,4 A/cm². Verantwortlich dafür ist die Austrocknung der Zelle bei kleinen Stromdichten vor dem Stromsprung, die zu erhöhten Membranverlusten führt. Nach der Stromerhöhung steigt die Feuchtigkeit der Membran durch das entstehende Wasser an, was dazu führt, dass der Membranwiderstand sinkt und die Zellspannung wieder ansteigen lässt. Die Untersuchungen bei den Temperaturerhöhungen um drei und fünf Grad zeigen ähnliches Verhalten, jedoch ist der Effekt des Austrocknens nicht so stark ausgeprägt und die Zellspannungen sinken nach dem Stromsprung weniger gegenüber der bei 67 °C ab. Bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C und mehr fällt die Spannung der betroffenen Zellen noch stärker ab und kann sogar Werte unter 0 V erreichen, was dazu führt, dass in diesen Zellen die zugeführte Energie komplett in Wärme umgewandelt wird, was lokal zu einer weiteren Steigerung der Zelltemperatur und auch zu Degradation oder zur kompletten Zerstörung der Zelle führen kann.

Das Spannungsverhalten und die Verluste in der Zelle sind in Bild 6.12 für eine sprunghafte Stromdichteerhöhung von 0,05 A/cm² auf 0,4 A/cm² vergrößert dargestellt. Die Verluste in der Membran sind bei 67 °C vor dem Stromsprung nur geringfügig höher als bei 60 °C. Jedoch direkt danach sind die Membranverluste in der Zelle mit 67 °C höher als bei 60 °C. Nach etwa 1 Minute ist der Einschwingvorgang für die Membranfeuchte abgeklungen und die Verluste bei erhöhter Temperatur sind nur noch geringfügig größer als bei 60 °C. Bei sprunghafter Verringerung der Stromdichte auf 0,05 A/cm² kommt es in beiden Zellen zu einem kleinen Überschwinger bis sich der Membranwiderstand auch hier nach etwa einer Minute wieder eingependelt hat. Vergleicht man die Verluste an der Kathode bei erhöhter Temperatur von 60 °C und 67 °C so ergibt sich, dass durch die höhere Temperatur die Aktivität des Katalysators ansteigt und daher die Verluste an der Kathode geringfügig kleiner ausfallen. Dieser Effekt hat einen kleineren Einfluss als der Membranwiderstand. In Bild 6.12 liegen diese beiden Kurven so dicht zusammen, dass kein Unterschied bei erhöhter Temperatur zu erkennen ist.

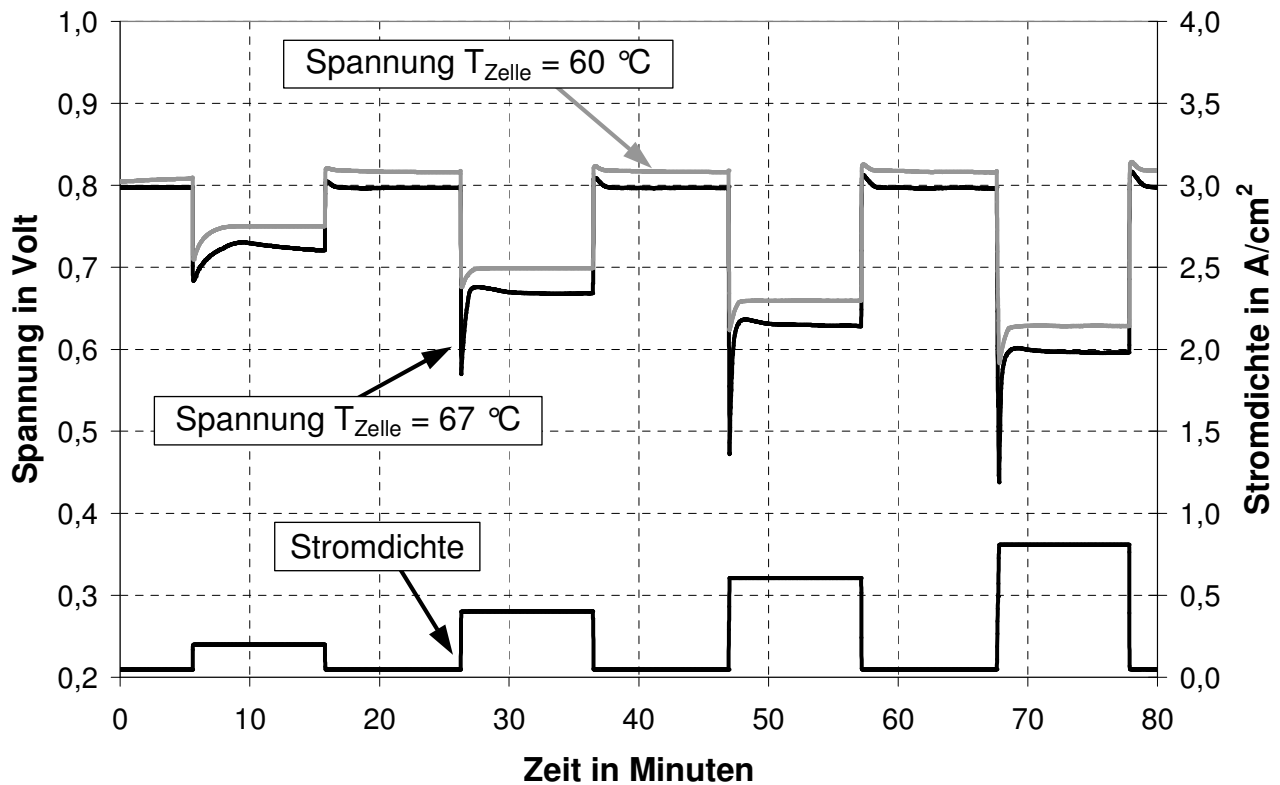


Bild 6.11: Spannungen bei versch. Temperaturen der Einzelzellen im Stack (Simulation)

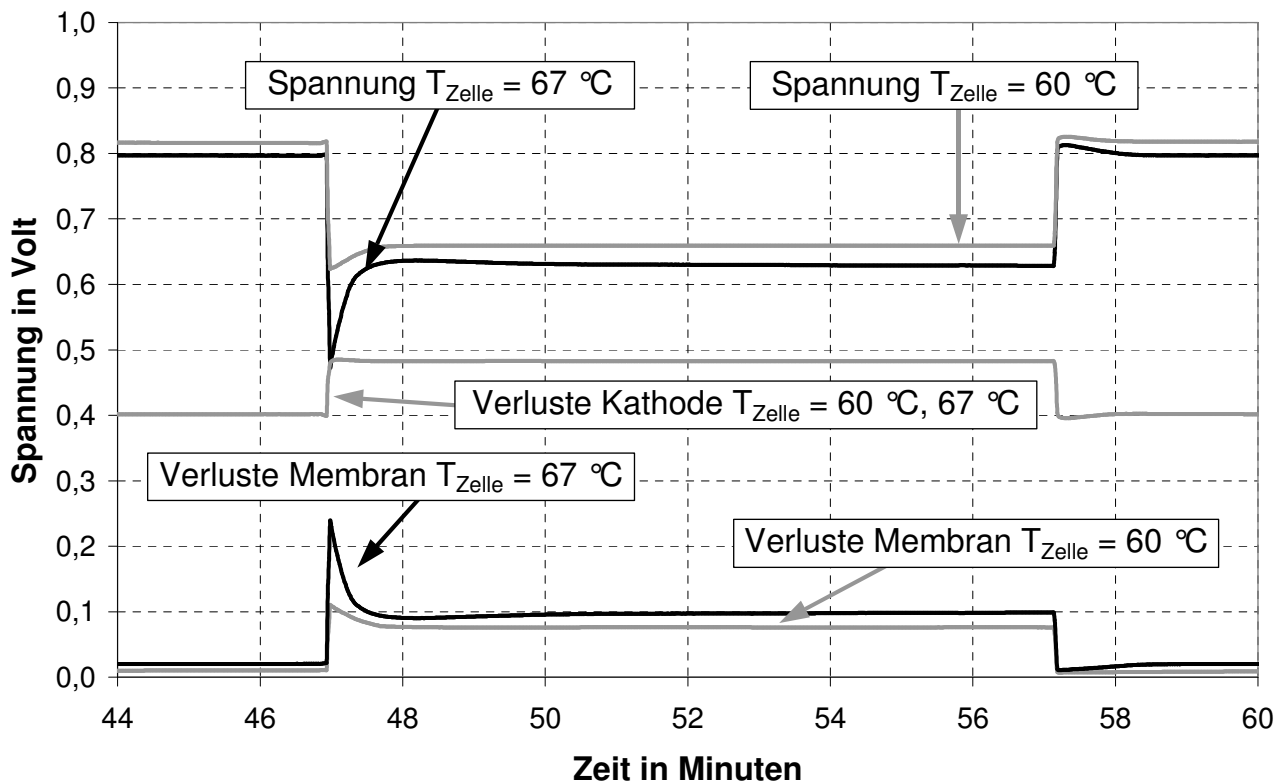


Bild 6.12: Spannungen und Verluste bei verschiedenen Temperaturen (Simulation)

Bei einer Verringerung der Zelltemperatur, um 3 °C und 5 °C verändert sich das Spannungsverhalten gegenüber 60 °C nur leicht. Hier sind die Zellspannungseinbrüche nach dem Stromsprung etwas weniger ausgeprägt und sind aufgrund der Übersichtlichkeit nicht zusätzlich in Bild 6.11 dargestellt. Bei den kühleren Zellen eines Stacks ist zu beachten, dass es unterhalb einer bestimmten Temperatur zur Ansammlung von flüssigem Wasser im Stack kommen kann. Dieses entsteht hauptsächlich auf der Kathode und blockiert die Poren der Gasdiffusionslage und der Katalysatorschicht, so dass keine ausreichende Versorgung mit Gasen mehr gewährleistet ist, und die Verluste an der Kathode ansteigen. Im Extremfall wird die Zelle komplett geflutet, da das flüssige Wasser nicht mehr abtransportiert werden kann.

Bei den verschiedenen Zelltemperaturen ergeben sich, wie bereits gezeigt, unterschiedliche Zellspannungen, die unter diesen Betriebsbedingungen hauptsächlich auf die unterschiedliche Feuchte der Membran zurückzuführen sind. Dabei stellt sich die Frage, ob der Membranwiderstand aufgrund der niedrigeren relativen Feuchte bei erhöhter Temperatur gleichmäßig oder unterschiedlich stark über der Zellfläche ansteigt. In Bild 6.13 ist der Membranwiderstand für eine Einzelzelle im Stack mit 60 °C und 67 °C dargestellt. Bei 60 °C ist der Membranwiderstand im Mittel kleiner als bei 67 °C. Auffallend hierbei ist allerdings, dass der Membranwiderstand bei 67 °C anfangs große Werte aufweist und meist über dem bei 60 °C liegt. Die relative Feuchte der Anode beträgt hierbei 20 % und die der Kathode 80 % bezogen auf eine Temperatur der zugeführten Gase von 60 °C. Bei höherer Zelltemperatur ist davon auszugehen, dass sich die zugeführten Gase in der Bipolarplatte schnell auf die Zelltemperatur erwärmen. Dies bedeutet, dass sich die Gase in der wärmeren Zelle aufheizen und dabei die relative Feuchte absinkt. Bei einer angenommenen Temperaturerhöhung der Gase auf die Zelltemperatur von 67 °C ergibt sich eine relative Feuchte auf der Kathodenseite von nur 58 % anstelle von 80 % bei 60 °C. Dieses Absinken der Befeuchtung führt dazu, dass die wärmere Zelle an dem Lufteinlass trockener ist, und daher der Membranwiderstand höhere Werte aufweist. Daraus resultiert, dass die Stromdichte in diesen Bereichen absinkt und damit auch die Wasserproduktion, die für eine ausreichende Befeuchtung notwendig wäre.

Die Membranaustrocknung betrifft unter diesen Betriebsbedingungen etwa die halbe Zellfläche. Erst danach wird soviel Wasser produziert, dass die Membran und die Luft in der Gasdiffusionsschicht sowie im Gasverteiler feucht genug sind. Ab diesem Punkt sinkt der Membranwiderstand ab, erreicht kurz vor Gasausgang sein Minimum und steigt danach wieder geringfügig an. Der Anstieg des Membranwiderstandes Richtung Gasauslass auf der Kathodenseite liegt an der geringen Befeuchtung des Wasserstoffs von 20 % bezogen auf 60 °C, was bei einer Zelltemperatur von 67 °C nur noch 15 % entspricht. Aufgrund des insgesamt höheren Membranwiderstandes ist die Spannung der wärmeren Zelle in Bild 6.11 geringer.

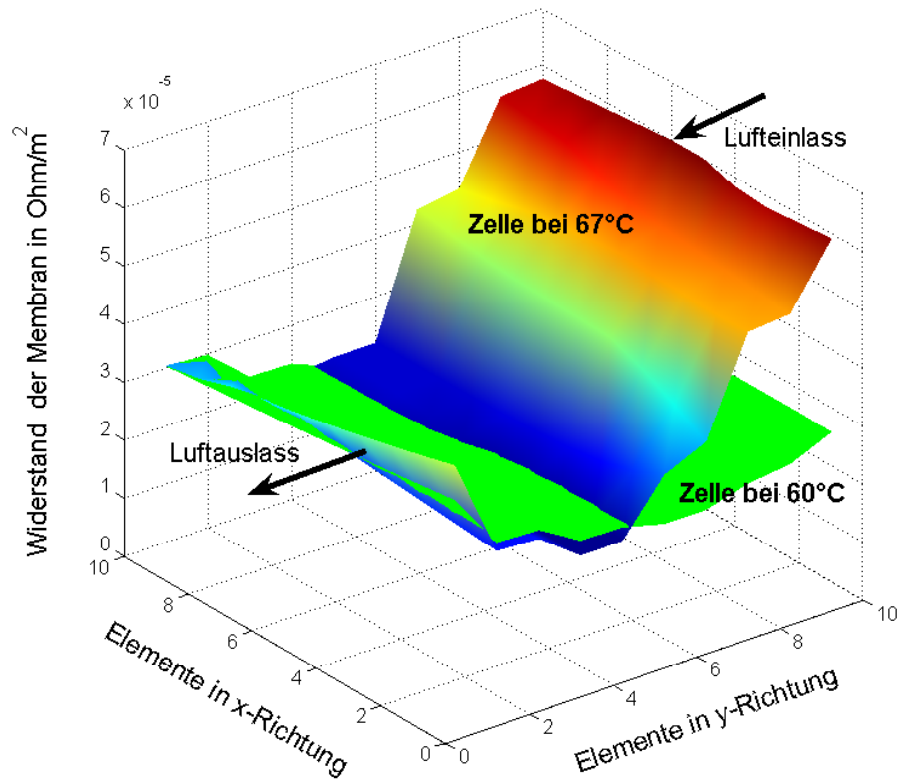


Bild 6.13: Membranwiderstand von Zellen verschiedener Temperaturen im Stack

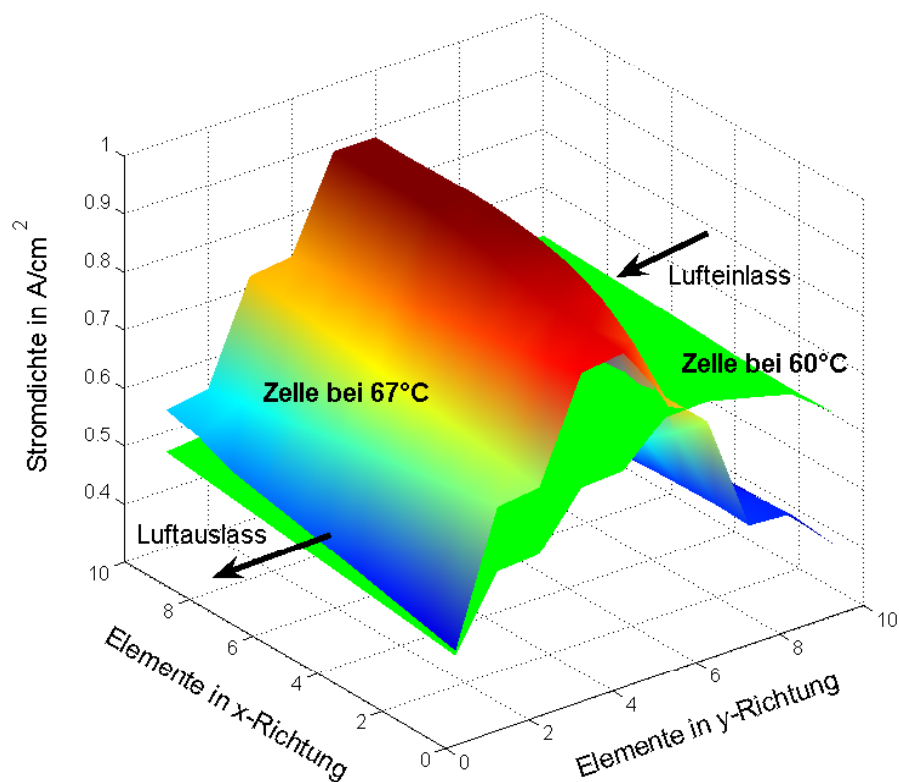


Bild 6.14: Stromverteilung von Einzelzellen bei verschiedenen Temperaturen im Stack

Aus dem Membranwiderstand resultiert die Stromverteilung, die in Bild 6.14 dargestellt ist. Hier ergibt sich bei 60 °C eine gleichmäßigere Stromverteilung im Vergleich zu der Zelle bei 67 °C. Die Stromdichte der Zelle bei 67 °C nimmt vom Gaseinlass der Kathode in Richtung der Zellmitte zu, erreicht ihr Maximum und nimmt in Richtung Gasauslass wieder ab. Durch die geringe Stromdichte am Gaseinlass der Kathode entsteht dort nur wenig Produktwasser, so dass eine ausreichende Selbstbefeuchtung unter diesen Bedingungen nicht möglich ist. Die Folge davon ist, dass die Membranfeuchte erst spät ansteigt und damit auch die Stromdichte, so dass eine ungleichmäßige Stromverteilung in der Zelle entsteht. Das Absinken der Stromdichte in Richtung Gasauslass der Kathode wird durch die trockene Wasserstoffzufuhr auf der Anodenseite hervorgerufen. Aufgrund der mittleren Stromdichte von $0,6 \text{ A/cm}^2$ wird durch die Wassermittführung bei der Protonenleitung die Anode insgesamt sehr trocken. Da die relative Feuchte des zugeführten Wasserstoffs bei der Zelle mit erhöhter Temperatur nur 15 % beträgt, kann kein oder nur wenig Wasser an die Membran abgegeben werden und diese somit nur unzureichend über die Anode befeuchtet werden.

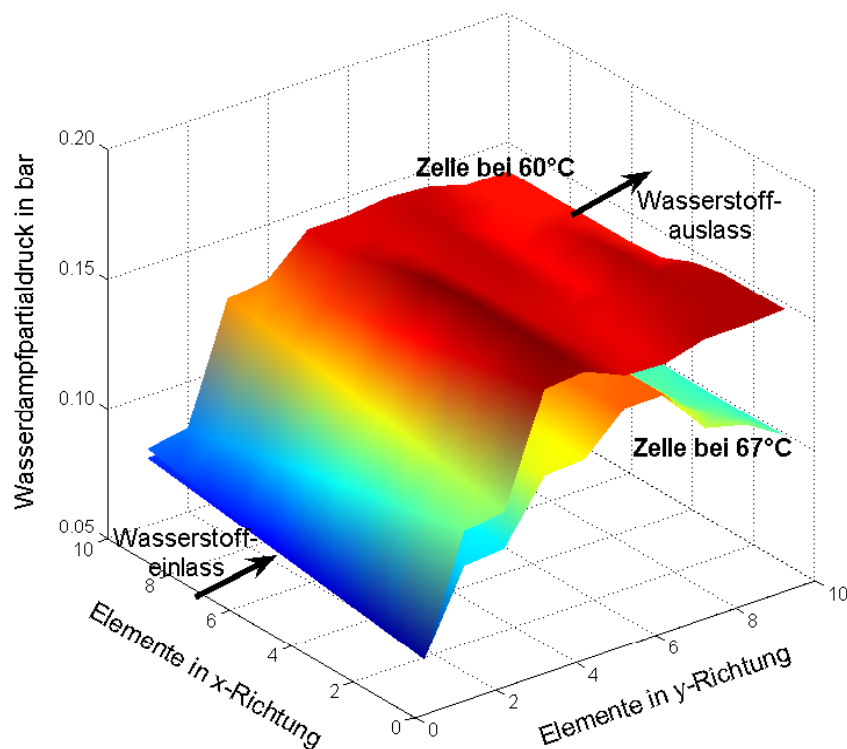


Bild 6.15: Wasserdampfpartialdruck auf der Anode

Der Wasserdampfpartialdruck steigt bei 60 °C von 0,05 bar an, und erreicht in etwa der Mitte der Zellfläche 0,14 bar absolut und bleibt danach etwa konstant (Bild 6.15). Im Vergleich zur Zelle bei erhöhter Temperatur ergeben sich erhebliche Unterschiede. Zunächst steigt der Wasserdampfpartialdruck leicht an, erreicht sein Maximum bei 0,12 bar und fällt anschließend wieder auf 0,10 bar ab.

6.3 Ausfall der Befeuchtung

Bei einem Ausfall der Befeuchtung stellt sich die Frage, innerhalb welcher Zeit dies zu einer Leistungsminderung oder zum Gesamtausfall des Systems führen wird. Zusätzlich muss unter diesen Umständen insbesondere bei hohen Temperaturen mit einer Degradation der Membran gerechnet werden. Aus diesen Gründen wurde der Ausfall der Befeuchtung zunächst bei 60 °C und 80 °C und folgenden Betriebsbedingungen untersucht:

Tabelle 6.1: Betriebsparameter und Stackdaten

	Relative Feuchte	Umsatz	Druck	Kat. Beladung
Anode	30 %	50 %	1,2 bar	0,44 mg Pt 0,2 mg Pt/Ru
Kathode	80 %	25 %	1,2 bar	0,6 mg Pt

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden für eine Membrandicke von 35 µm berechnet. Der Ausfall der Befeuchtung wurde vor einem Stromsprung auf 0,6 A/cm² und direkt danach untersucht. In Bild 6.16 ist im linken Teil der Spannungsverlauf für 60 °C bei den angegebenen Befeuchtungswerten dargestellt. Der Verlauf für den Ausfall der Befeuchtung ist 20 Sekunden nach dem Stromsprung dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass ab diesem Zeitpunkt die Spannung absinkt und nach etwa 120 Sekunden unter 0,2 V liegt. Vergleicht man diese Kennlinie mit dem Ausfall bei 80 °C so erkennt man, dass bei höherer Temperatur die Spannung schneller absinkt. Schon nach 15 Sekunden liegt die Zellspannung unter 0,2 V und nach weiteren 30 Sekunden unter 0 V. Dies ist besonders kritisch, da sich einzelne Zellen des Stacks umpolen und die umgesetzte Energie komplett in Wärme gewandelt wird. Dies kann und wird zu lokalen Temperaturspitzen in der Zelle führen. Es besteht die Gefahr eines Risses oder eines Loches in der Membran, was zur Zerstörung der Zelle und damit zum Ausfall des gesamten Stacks führen wird. Daher muss die Belastung bei einem Ausfall der Befeuchtung bei hohen Temperaturen sofort verringert werden, so dass die Spannung an allen Zellen im Stack über den zulässigen Werten liegt.

Die Verluste, die sich unter diesen Bedingungen ergeben, sind in Bild 6.16 im rechten Teil dargestellt. Die Verluste an der Kathode verringern sich direkt nach dem Ausfall der Befeuchtung kurzzeitig, was auf einen höheren Sauerstoffpartialdruck zurückzuführen ist. Dieser ergibt sich in Folge der Änderung der Gaszusammensetzung. Mit Befeuchtung betragen $p_{\text{O}_2} = 0,22$ bar, $p_{\text{N}_2} = 0,84$ bar und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,14$ bar. Bei dem Ausfall ergibt sich dann p_{O_2} zu 0,25 bar und p_{N_2} zu 0,95 bar. Die Partialdrucksteigerung von Sauerstoff ist in der GDL und in der Katalysatorschicht noch stärker, was die Kathodenverluste anfangs reduziert. Die Anodenverluste sind geringer, haben aber den gleichen Verlauf wie die Kathodenverluste.

Die Membranverluste bei 80 °C steigen für beide Kennlinien nach dem Stromsprung bei 150 Sekunden sprunghaft an und verringern sich mit zunehmender Wasserproduktion wieder. Bei weiterer Zufuhr befeuchteter Gase sinken die Membranverluste von anfangs 0,35 V bis auf etwa 0,2 V ab. Dagegen steigen bei dem Ausfall der Befeuchtung die Membranverluste für diese Kennlinie in den ersten 30 Sekunden an. Nach weniger als 40 Sekunden ist die Zellspannung bei Ausfall der Befeuchtung, wie links in Bild 6.16 zu sehen ist, unter 0 V und die Last der Zelle oder des Stacks muss schnellstmöglichst reduziert oder ganz abgeschaltet werden. Vergleicht man die Kennlinien für die Membranverluste bei 80 °C mit denen bei 60 °C, die rechts in Bild 6.16 dargestellt sind, so sind die Membranverluste bei 60 °C insgesamt geringer. Nach dem Stromsprung steigen diese auch an, bleiben jedoch immer unter den Werten bei 80 °C. Bei einem Ausfall der Befeuchtung steigen die Membranverluste ebenfalls in den ersten Sekunden näherungsweise linear an, doch nicht so steil wie bei 80 °C. Die Zellspannung unterschreitet in diesem Fall erst nach etwa 65 Sekunden 0,2 Volt, so dass hier bis zur Lastreduzierung oder dem Abschalten mehr Zeit bleibt als bei 80 °C.

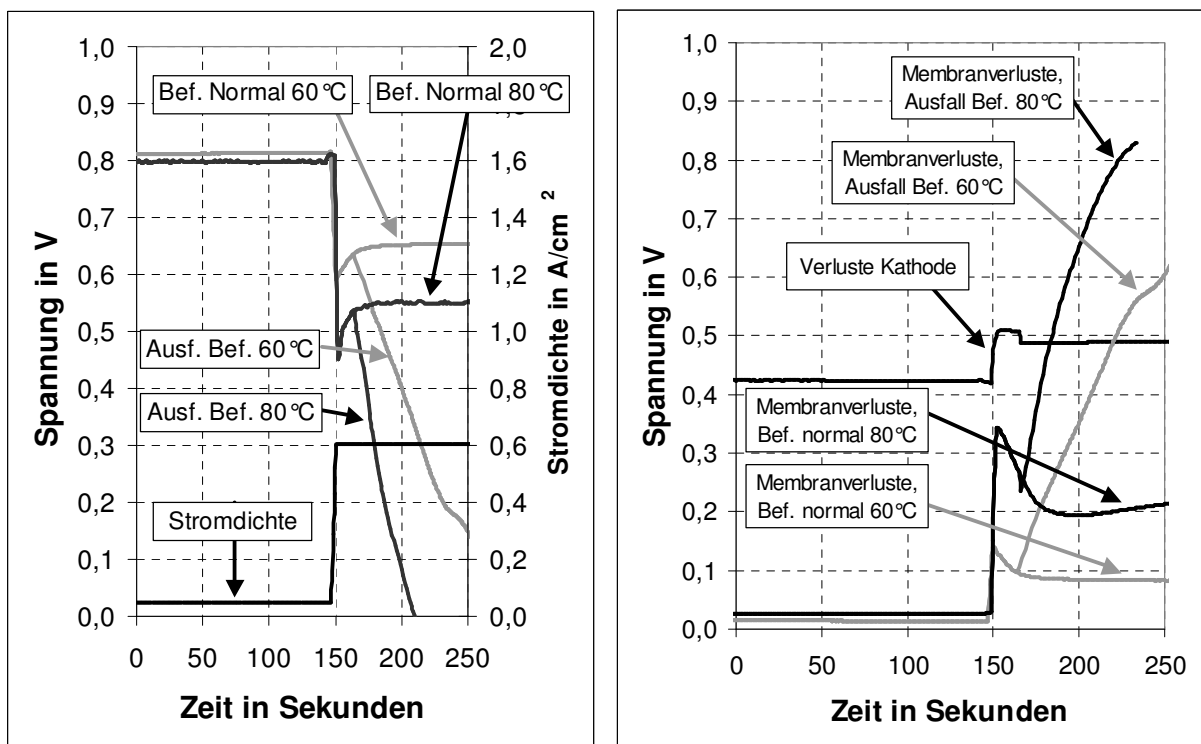


Bild 6.16: Spannungen und Verluste bei Ausfall der Befeuchtung nach dem Stromsprung (Simulation)

Bei dem Ausfall der Befeuchtung stellt sich die Frage, wie sich der Membranwiderstand und die Stromverteilung verändern. In Bild 6.17 ist der Verlauf des Membranwiderstandes vor dem Ausfall der Befeuchtung und 30 Sekunden nach dem Ausfall dargestellt. Prinzipiell erkennt man, dass der Widerstand nach dem Ausfall deutlich größer ist. Die Austrocknung der Membran ist direkt an der Wasserstoffzufuhr am größten, da hier die Membran auf der Anodenseite trocken ist und daher der Widerstand hoch. Dies führt dazu, dass auch wenig Wasser auf der Kathode produziert wird, so dass eine Befeuchtung der kompletten Membran durch Rückdiffusion nicht möglich ist. Aufgrund der geringen relativen Feuchte des zugeführten Wasserstoffs gibt die Membran hier noch Wasser in den Gasverteiler über die Gasdiffusionslage ab. Damit steigt der Wasserdampfpartialdruck im Gasverteiler in y-Richtung der Anode langsam an und damit auch der Wassergehalt der Membran. Dies führt zu einem Absinken des Membranwiderstandes bis zu dem Punkt, an dem die Austrocknungseffekte der Kathode überwiegen. Die Bereiche, die direkt an der Luftzufuhr liegen, trocknen aufgrund der unbefeuchteten Luft ebenfalls stark aus, so dass auch hier der Membranwiderstand hoch ist. Durch die Befeuchtung der Luft entlang des mäanderförmigen Gasverteilers steigt auch der Wasserdampfpartialdruck direkt an der Membran und damit deren Feuchte. Dies führt zu einem Absinken des Membranwiderstandes entlang des Mäanders bis dieser sein Minimum erreicht und anschließend wegen der unbefeuchteten Anode, wie bereits erklärt, wieder ansteigt.

Direkt daraus ableiten lässt sich die Stromverteilung, die vor dem Ausfall der Befeuchtung in Bild 6.18 grün dargestellt ist. Hier steigt die Stromdichte kontinuierlich von $0,20 \text{ A/cm}^2$ bis auf $0,85 \text{ A/cm}^2$ an, und sinkt danach wieder leicht Richtung Lufteinlass an ab. Der Vergleich der Stromdichteverteilungen zeigt, dass sich nach dem Ausfall lokal wesentlich höhere Stromdichten bis zu $1,70 \text{ A/cm}^2$ ergeben. Der hohe Membranwiderstand an der Wasserstoffzufuhr führt zu einer geringen Stromdichte über weite Bereiche der Zellfläche von unter $0,25 \text{ A/cm}^2$. Ab der Zellmitte steigt die Stromdichte bis auf ihr Maximum an und fällt anschließend steil ab.

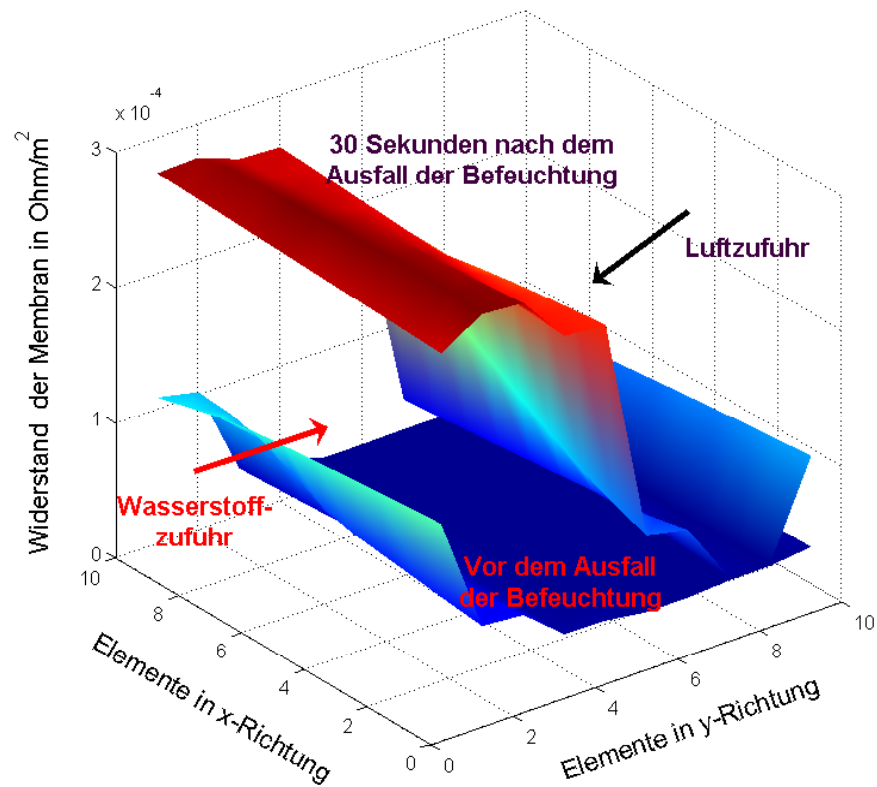


Bild 6.17: Membranwiderstand für den Ausfall der Befeuchtung nach dem Stromsprung

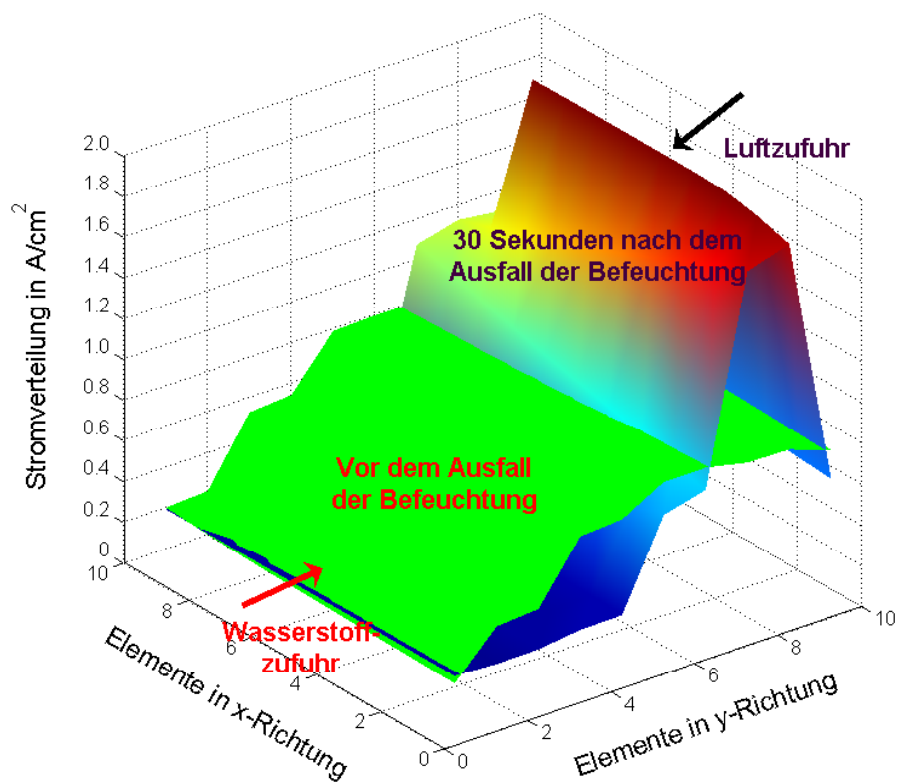


Bild 6.18: Stromverteilung für den Ausfall der Befeuchtung nach dem Stromsprung

Erfolgt der Ausfall der Befeuchtung bereits vor dem Stromsprung, dann ergeben sich einige wesentlichen Unterschiede zu dem bereits erläuterten Ausfall. In Bild 6.19 ist der Verlauf der bei normaler Befeuchtung der Zellspannung und der Ausfall der Befeuchtung für eine Temperatur von 80 °C dargestellt. Nach dem Ausfall der Befeuchtung, der bei 30 Sekunden beginnt, sinkt die Zellspannung langsam ab und hat direkt vor dem Stromsprung nur noch 0,67 V. Der Grund für das langsamere Absinken der Zellspannung im Vergleich zu dem Ausfall der Befeuchtung nach dem Stromsprung liegt an folgenden Effekten: Zum einen ist die Stromdichte geringer, was dazu führt, dass die Membranverluste durch die Widerstandserhöhung geringer ausfallen, die direkt proportional zu der Stromdichte ist. Zum anderen ist der Gasdurchfluss bei gleicher Stöchiometrie deutlich kleiner bei geringeren Strömen, so dass das Wasser langsamer aus dem Stack heraus transportiert wird und so die Membranfeuchte im Vergleich zu einer hohen Stromdichte langsamer absinkt.

Während die Stromdichte sprunghaft auf 0,60 A/cm² ansteigt, fällt die Spannung beim Ausfall der Befeuchtung unter 0 V ab, so dass die Last der Zelle oder des gesamten Stacks sofort reduziert oder komplett abgeschaltet werden muss. Bei weiterer Befeuchtung sinkt die Spannung zunächst bis auf 0,45 V ab und steigt anschließend wieder langsam auf 0,55 V an.

Parallel dazu sind die dabei auftretenden Verluste in der Zelle in Bild 6.19 dargestellt. Die Verluste an der Kathode sinken aufgrund des höheren Partialdruckes nach dem Ausfall der Befeuchtung hier ebenfalls geringfügig ab, bevor sie nach dem Stromsprung sehr stark ansteigen und Werte über 1,0 V erreichen. Der Verlauf der Anodenverluste verhält sich ebenso wie die Kathodenverluste, jedoch mit geringerer Amplitude.

Die Membranverluste in Bild 6.20 steigen nach dem Ausfall der Befeuchtung an und steigen über 1,0 V noch während des Stromsprunges, was zu einer Umkehrung der Zellspannung und zu einer Zerstörung der Zelle bei weiterem Betrieb führt. Ohne Ausfall der Befeuchtung ergibt sich der bereits beschriebene Verlauf der Membranverluste. In Bild 6.19 sind die Ergebnisse nur für 80 °C dargestellt, da sich diese nur wenig von denen bei 60 °C unterscheiden.

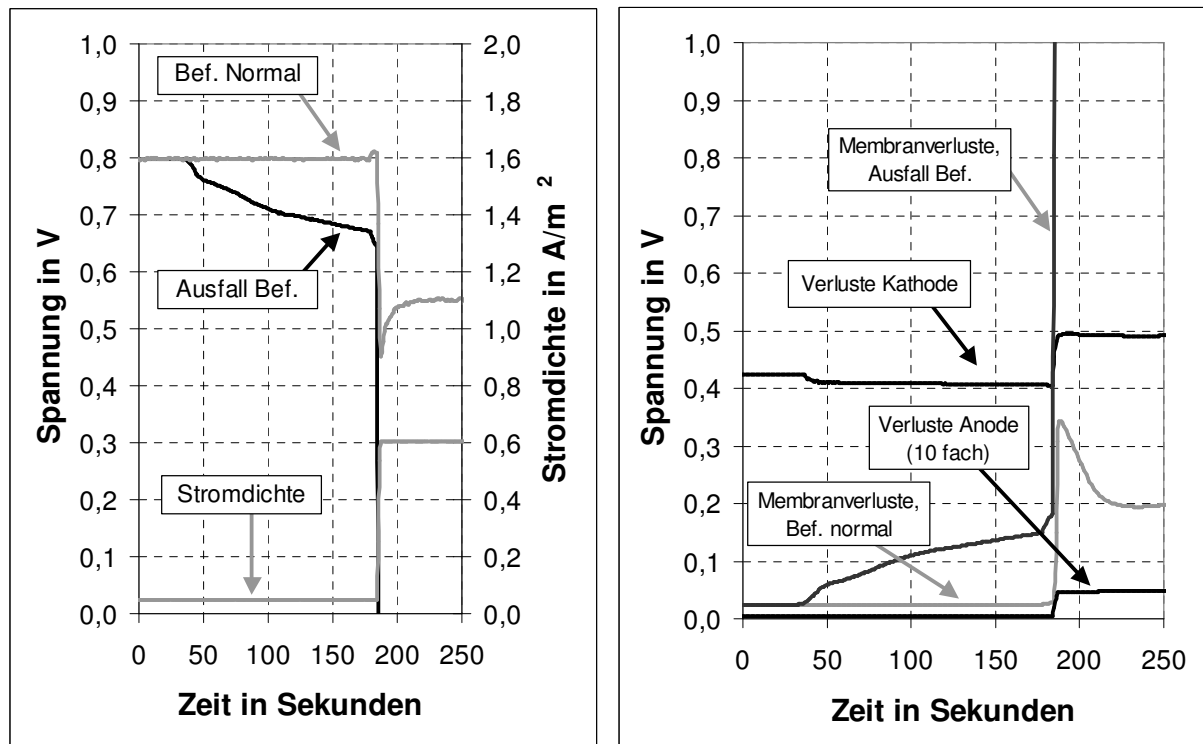


Bild 6.19: Spannungen und Verluste bei Ausfall der Befeuchtung vor dem Stromsprung bei 80 °C (Simulation)

Der Membranwiderstand (Bild 6.20) beträgt vor dem Ausfall der Befeuchtung maximal $0,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm/cm}^2$. Dieser steigt nach dem Ausfall der Befeuchtung bis auf Werte von $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm/cm}^2$ an der Wasserstoffzufuhr an und erreicht Werte von über $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm/cm}^2$ am Lufteinlass der Kathode an. Hier findet die Austrocknung der Membran ebenfalls wieder von beiden Seiten der Gaszufuhr statt. Nachdem der Wasserstoff und die Luft eine gewisse Menge Feuchtigkeit aufgenommen haben, sinkt der Membranwiderstand auf Werte von etwa $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm/cm}^2$ ab.

Die Stromdichteverteilung (Bild 6.21) ist vor dem Ausfall der Befeuchtung gleichmäßiger über der Zellfläche verteilt als nach dem Ausfall der Befeuchtung. Hier variiert die Stromdichte von $0,15 \text{ A/cm}^2$ bis auf maximal $0,80 \text{ A/cm}^2$ etwa in der Mitte der Zelle.

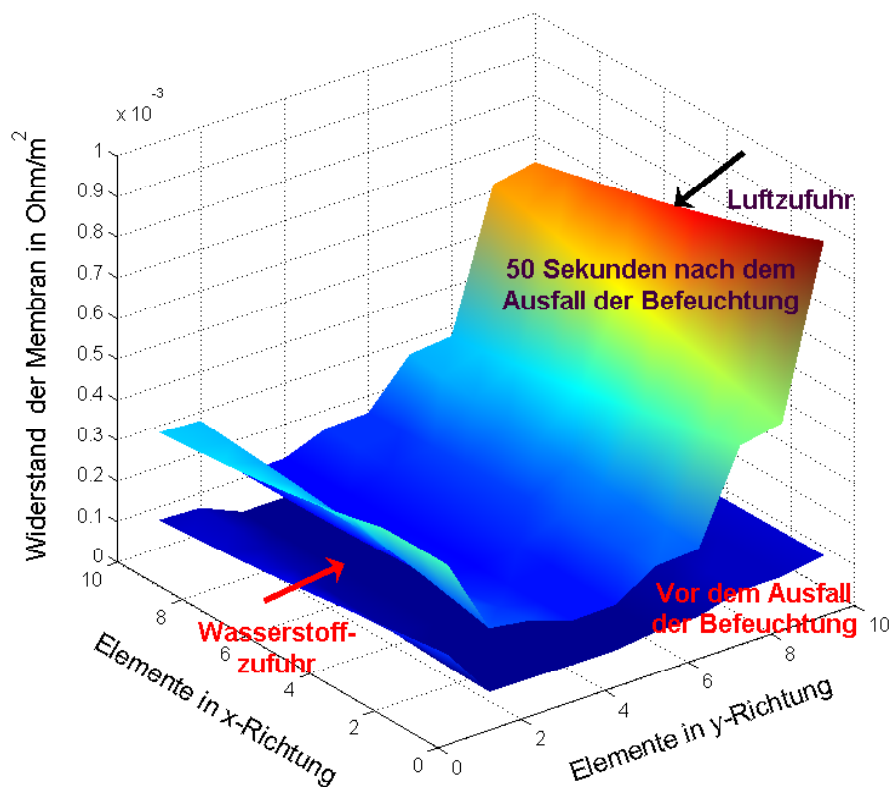


Bild 6.20: Membranwiderstand bei Ausfall der Befeuchtung

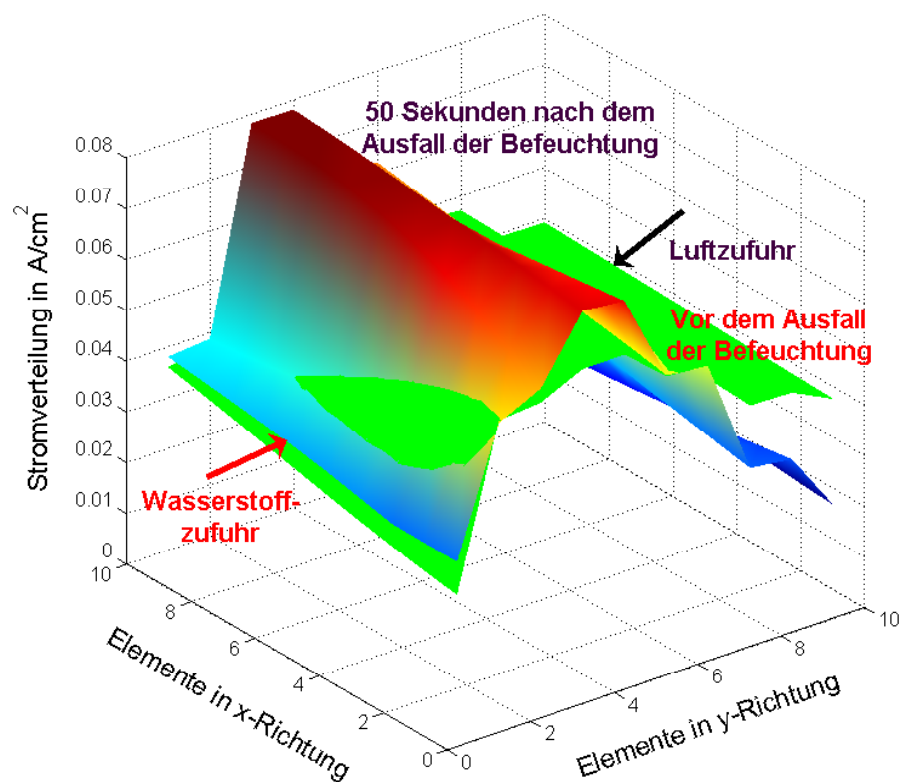


Bild 6.21: Stromverteilung bei Ausfall der Befeuchtung

6.4 Überblick der Ergebnisse für das Stackverhalten

Einige wesentliche Ergebnisse der Kapitel 5 und Kapitel 6 bezüglich Betriebsbedingungen und Materialparameter, die das Verhalten des Stacks beeinflussen, sind in Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 dargestellt. Diese werden bezüglich der Zellspannung, Stromdichteverteilung und Degradation qualitativ bewertet. Je positiver der Einfluss ist, desto mehr Pluszeichen bzw. je negativer, desto mehr Minuszeichen beschreiben das jeweilige Verhalten. Hat der variierte Parameter keinen oder kaum einen Einfluss, dann findet sich das Symbol „0“ an den entsprechenden Stellen.

Eine verringerte Befeuchtung auf der Kathode wirkt sich bei höheren Stromdichten negativ auf das Zellverhalten aus, während es auf die Leerlaufspannung bei $j = 0$ kaum einen Einfluss hat. Im Vergleich zur Kathode führt die Verringerung der Befeuchtung der Anode zu einem weniger negativen Verhalten bezüglich der Zellspannung. Jedoch führt in beiden Fällen dies zu einer ungleichmäßigeren Stromverteilung und im Extremfall zu einer Erhöhung der Degradation. Eine Temperatursteigerung führt unter idealen Bedingungen bis etwa 90°C zu einer Steigerung der Zellspannung und damit zu einer Erhöhung der Leistungsdichte. Bei zu geringer Befeuchtung reduziert sich jedoch die Zellspannung und bei extrem trockener Membran kann dies sehr schnell zu einer irreversiblen Schädigung führen. Durch eine Druckerhöhung und eine Steigerung der Stöchiometrie bei ausreichender Befeuchtung verbessern sich in der Regel die Betriebsbedingungen des Brennstoffzellenstacks. Bei erhöhtem Druck auf der Kathodenseite ($p_{\text{An}} < p_{\text{Ka}}$) steigt die Zellspannung geringfügig an. Dagegen verringert sich bei erhöhtem Anodendruck die Zellspannung insbesondere bei kleinen Stromdichten, was auf die erhöhte Wasserstoffdiffusion durch die Membran zurückzuführen ist.

Tabelle 6.2: Zellverhalten bei Variation der Betriebsbedingungen

Betriebsbedingungen		Zellspannung bei			Einfluss auf Stromdichteverteilung	Einfluss auf Degradation
		$j = 0$	$j = 0,5 \cdot j_{\text{lim}}$	$j = j_{\text{lim}}$		
Geringe Befeuchtung	Anode	0	—	—	—	—
	Kathode	0	— —	— —	—	—
Temperaturerhöhung	Bef. optimal	0	+	+	0	0
	Bef. gering	0	— —	— —	—	—
Drucksteigerung bei Stöchl. konstant	Bef. hoch	+	+	0	0	0
	Bef. gering	+	++	++	+	0
Steigerung Stöchiometrie	Bef. optimal	0	+	++	+	0
	Bef. gering	0	—	—	—	—
Druckdifferenz (0,8 bar)	An > Ka	—	0	0	0	—
	An < Ka	+	+	+	0	—

In Tabelle 6.3 ist der Einfluss der Materialparameter dargestellt. Hier zeigt sich, dass eine geringere Membrandicke bei sonst identischen Eigenschaften zwar zu einer geringeren Leerlaufspannung führt, aber dafür eine deutlich höhere Spannung bei hohen Stromdichten aufweist. Eine Steigerung der Aktivität des Katalysators und eine Erhöhung der Porosität der Gasdiffusionsschicht wirken sich insgesamt positiv auf das Zellverhalten aus. Bei den verschiedenen Gasverteilern zeigt sich, dass es wichtig ist, diese im Gegenstromprinzip zu betreiben, um eine möglichst homogene Stromverteilung zu erhalten.

Tabelle 6.3: Zellverhalten bei Variation der Materialparameter

Materialparameter		Zellspannung bei			Einfluss auf Stromdichte- verteilung	Einfluss auf Degradation
		$j = 0$	$j = 0,5 \cdot j_{lim}$	$j = j_{lim}$		
Membrandicke	geringer	—	+	++	+	—
Aktivität Kat.	höher	+	+	+	0	0
Porosität Gasdiffusions- schicht	höher	0	+	++	0	0
Gasverteiler	Mäander Geg.	0	++	++	++	+
	Mäander Gleich.	0	—	—	—	—
	Gerad. Geg.	0	+	+	+	+
	Gerad. Gleich.	0	—	—	—	—

Weiterhin werden in Kapitel 5 und 6 die Grenzen der PEMFC für den dynamischen Betrieb unter verschiedenen Bedingungen aufgezeigt. Zusätzlich wird der Einfluss von Temperaturunterschieden im Stack ausführlich betrachtet. Dabei zeigte sich, wie wichtig es ist, die Temperaturen im Stack möglichst konstant zu halten. Des Weiteren ist es notwendig den Ausfall der Befeuchtung je nach verwendeter Membran sehr schnell zu erkennen und die Leistung des Stacks dementsprechend zu reduzieren. Diese Randbedingungen werden für den Betrieb von BHKWs mit Brennstoffzellen in den nachfolgenden Kapiteln berücksichtigt.

7 BHKW- Systeme

Durch den Einsatz von Blockheizkraftwerken in der Kraftwärmekopplung (KWK) ist es möglich, die vorhandenen fossilen Energieträger effizienter zu nutzen. Bei der getrennten Erzeugung von Strom und Wärme wird die Wärmebereitstellung meist über einen Öl- oder Gasbrenner realisiert und der Strom in zentralen Großkraftwerken erzeugt. Das Problem der Abwärmenutzung in Großkraftwerken besteht darin, dass riesige Wärmemengen konzentriert anfallen und der notwendige Transport über weite Entfernungen hohe Wärmeverluste mit sich bringt und wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Um den Energiebedarf für ein Gebäude zu decken, sind die Ergebnisse beispielhaft für ein Wohngebäude in Bild 7.1 dargestellt.

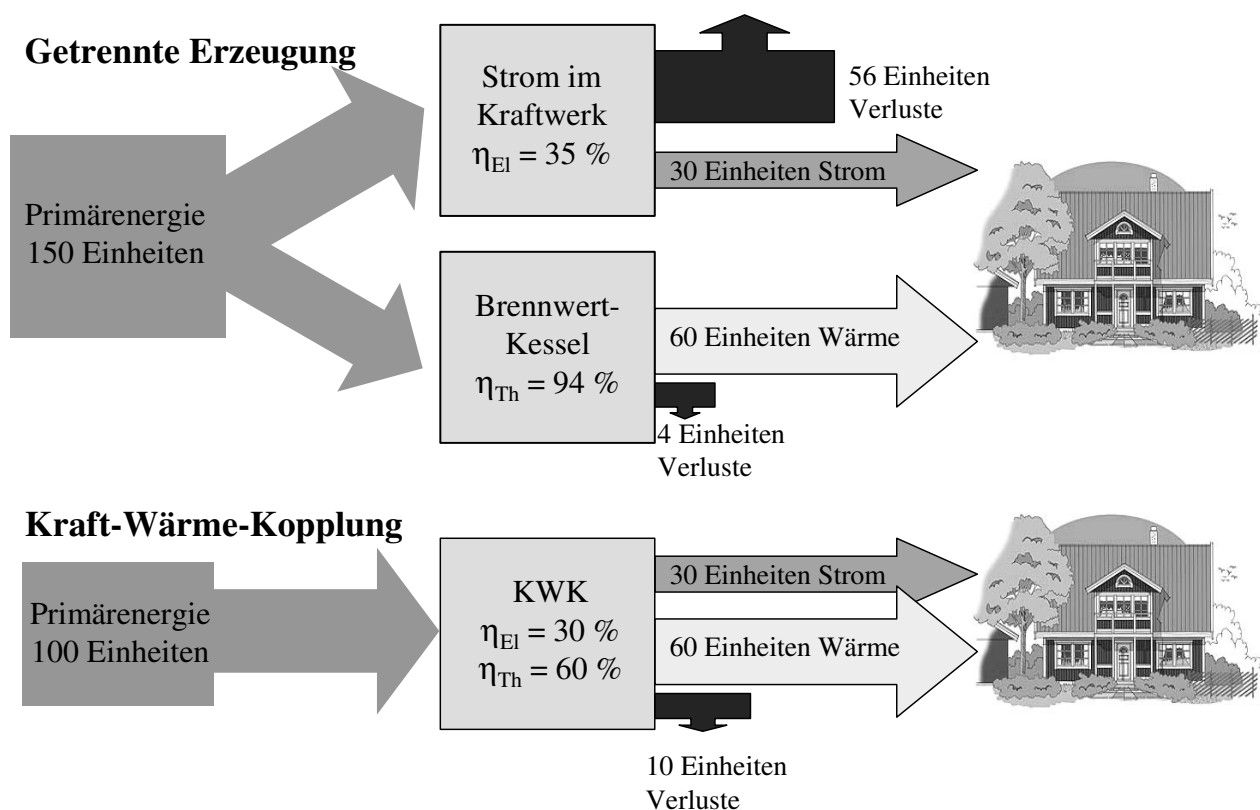


Bild 7.1: Vergleich von konventioneller Energieversorgung und Kraftwärmekopplung

Bei gleicher Endenergienutzung von 30 Einheiten Strom und 60 Einheiten Wärme werden bei der getrennten Erzeugung von Strom und Wärme 150 Einheiten an Primärenergie benötigt. Die größten Verluste treten hier bei der Umwandlung in Strom auf. Dabei entstehen 56 Einheiten Abwärme, die in den meisten Fällen an die Umgebung abgegeben wird. Bei der Wärmeerzeugung mit Hilfe eines Brennwertkessels entstehen nochmals 6 % Verluste. Wird diese Strom- und Wärmeanforderung mit Hilfe von kleinen dezentralen Kraftwärmekopplungsanlagen realisiert, so kann auch die bei der Stromerzeugung anfallende Wärme direkt genutzt werden. Der Vorteil unter diesen Bedingungen ist, dass

bei dieser Art der Erzeugung nur 100 Einheiten an Primärenergie bei gleicher Lastversorgung aufgewendet werden. Entsteht bei der Wärmeversorgung des Gebäudes mehr Strom als gerade benötigt wird, kann dieser in das öffentliche Stromnetz eingespeist und die Energiebilanz verbessert werden. Dies ist insbesondere bei KWK-Anlagen mit hohem elektrischen Wirkungsgrad der Fall. Ein weiterer Vorteil entsteht durch die Vernetzung von dezentralen Energieerzeugungseinheiten. So können auftretende Lastspitzen im öffentlichen Stromnetz mit Hilfe von BZ-Systemen reduziert werden [Aud03].

7.1 Aufbau des Brennstoffzellen-BHKW Modells

Das in den Berechnungen verwendete BZ-Systemmodell (Bild 7.2) besteht aus einem PEM-Brennstoffzellenstack, der mit einem wasserstoffreichen Gas versorgt wird. Dieses wird mit Hilfe eines Reformers aus Erdgas gewonnen. Die Luftzufuhr erfolgt je nach verwendetem Stack mit einem Kompressor oder mit Hilfe eines Lüfters. Die im Stack erzeugte Gleichspannung wird mit einem Wechselrichter in Netzspannung gewandelt. Die erzeugte elektrische Leistung wird zunächst verwendet, um den Eigenbedarf des Systems zu decken und anschließend die Verbraucher im Gebäude zu versorgen. Wird mehr elektrische Leistung im BZ-System erzeugt als benötigt, erfolgt die Einspeisung ins öffentliche Stromnetz. Ist die Leistungsanforderung höher als die elektrische Leistung der Brennstoffzelle, wird die Differenz vom öffentlichen Stromnetz bezogen.

Die während der Stromproduktion anfallende Wärme wird an einen Wärmespeicher abgeben. Dieser dient dazu, die Wärmelastspitzen, die bei der Versorgung des Heizkreislaufes und des Brauchwassers entstehen, zu glätten. Wird im Mittel mehr Wärme benötigt, als die Brennstoffzelle liefern kann, wird diese entweder mit einem Zusatzbrenner oder einer elektrischen Nachheizung bereitgestellt. Die Wärmeleistung der BZ wird nicht erhöht, um die Investitionskosten für das Brennstoffzellensystem möglichst gering zu halten.

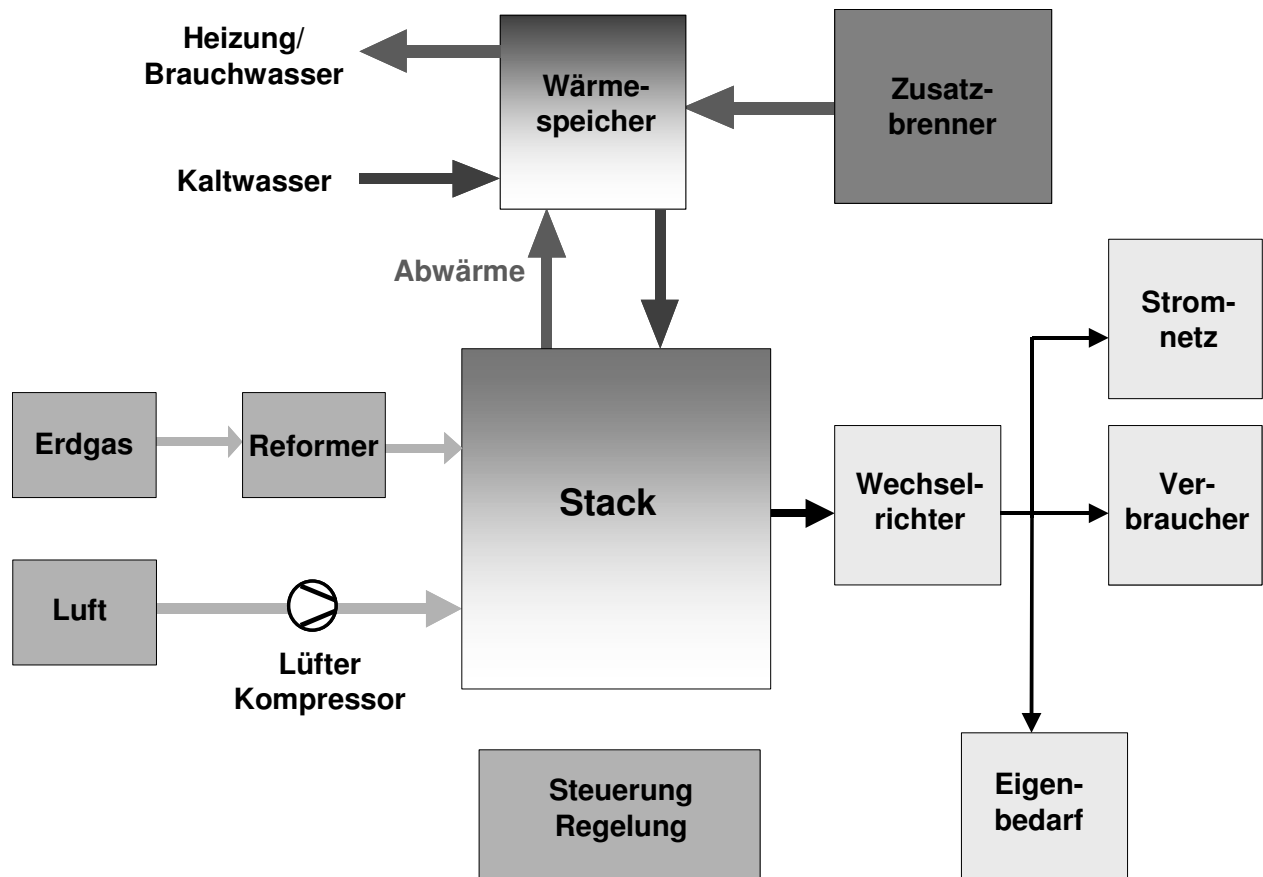


Bild 7.2: Überblick über das Brennstoffzellensystemmodell

7.1.1 Stack

Für die Systembetrachtung wird auf ein eindimensionales Modell zurückgegriffen, bei dem für die Betriebszustände des BZ-Stacks verschiedene Kennlinien hinterlegt werden. Diese Kennlinien wurden mit Messungen ermittelt, die am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW) in Ulm durchgeführt wurden. Dabei wurden Temperatur, Druck, Befeuchtung der zugeführten Gase und die Zusammensetzung, wie sie bei der Dampfreformierung von Erdgas üblich ist, variiert. In Bild 7.3 sind beispielhaft die Kennlinien für 60 °C und 80 °C sowohl für den Wasserstoffbetrieb als auch Reformatbetrieb abgebildet. Die Zusammensetzung des verwendeten Reformatgases kann der Tabelle 7.1 entnommen werden.

Tabelle 7.1: Zusammensetzung des Reformatgases

Wasserstoff	Kohlendioxid	Stickstoff	Kohlenmonoxid
76 %	19 %	5 %	10 ppm

Wird der Stack mit Reformatgas betrieben, dann ist die Spannung bei 80 °C geringer als bei reinem Wasserstoffbetrieb, was hauptsächlich an dem Anteil an Kohlenmonoxid liegt und nur geringfügig an der Reduzierung des Partialdruckes von Wasserstoff. Insbesondere bei 60 °C verringert das Kohlenmonoxid die Aktivität des Katalysators und damit die

Spannung sowie die elektrische Leistung. Daraus resultiert ein verminderter elektrischer Wirkungsgrad bzw. eine höhere Wärmeproduktion. Aufgrund der geringen Zellspannungen bei 60 °C wird der Stack im Systemmodell immer bei 80 °C betrieben, um einen möglichst hohen elektrischen Wirkungsgrad zu gewährleisten.

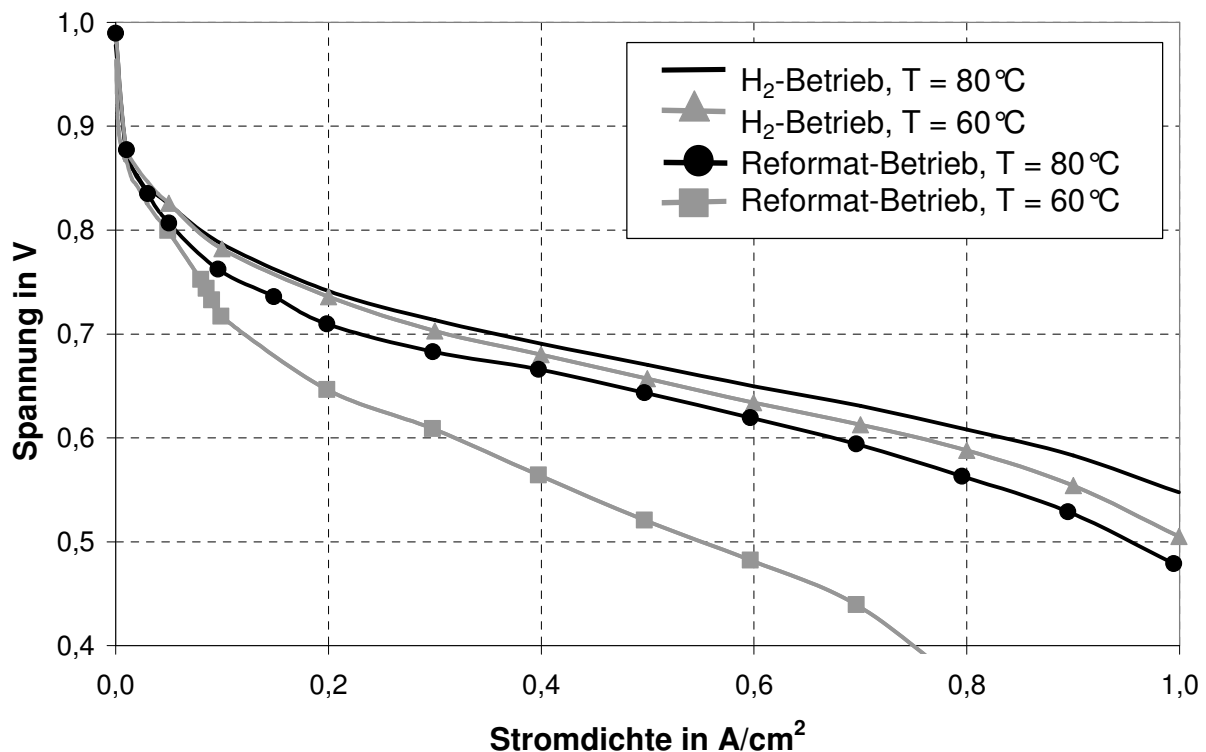


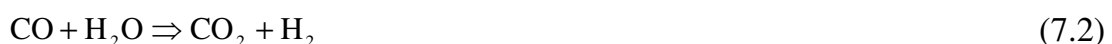
Bild 7.3: Kennlinien im Systemmodell für Wasserstoff- und Reformatbetrieb (Messung)

7.1.2 Reformer

Für den Betrieb der PEM-Brennstoffzellenstacks mit Erdgas oder Methan ist ein Reformer notwendig, der aus diesen Gasen ein wasserstoffreiches Gas erzeugt. Am weitesten verbreitet ist zur Zeit der Dampfreformer, der im Systemmodell nachgebildet ist und in [Hei03] genauer untersucht wurde. Hierbei wird der verwendete Energieträger bei einer Temperatur von 800 °C bis 900 °C mit Wasserdampf versetzt, um so ein wasserstoffreiches Gasgemisch zu erzeugen, das zunächst noch einen hohen Anteil an Kohlenmonoxid besitzt (Gl. 7.1).



Das Kohlenmonoxid muss vor Eintritt in den Stack noch zu Kohlendioxid gewandelt werden, da ansonsten die Katalysatoroberfläche mit CO belegt ist und die Reaktion in der Brennstoffzelle zum Erliegen kommt. Dieser zweite Schritt der Umwandlung wird als Shiftreaktion (Gl. 7.2) bezeichnet.



Damit ergibt sich folgende Gesamtreaktion:



Die Aufspaltung des Erdgases (Gl. 7.1) verläuft endotherm, so dass hier Energie zugeführt werden muss. Bei der Shiftreaktion wird Energie frei. Insgesamt ist die Gesamtreaktion (Gl. 7.3) jedoch endotherm, was zur Folge hat, dass dem Reformer ständig Energie zugeführt werden muss. Diese Reaktionsenthalpie beträgt:

$$\Delta H^0 = 253,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (7.4)$$

Da es nicht möglich ist, den Brennstoffzellenstack mit einer Stöchiometrie von eins zu betreiben, muss diesem mehr Wasserstoff zugeführt werden als für die Reaktion im Stack benötigt wird. Der nicht umgesetzte Wasserstoff wird zum Beheizen des Reformers verwendet. Da dieser nicht für alle Betriebszustände des BZ-Systems ausreicht, wird zusätzlich noch Erdgas verbrannt. Aufgrund der hohen Reformertemperatur entstehen Wärmeverluste, die im Systemmodell wie folgt berücksichtigt werden:

$$P_{\text{Wärmeverluste}} = \frac{\Delta T \cdot \lambda_{\text{Isolierung}} \cdot A_{\text{Reformeroberfläche}}}{d_{\text{Isolierung}}} \quad (7.5)$$

ΔT beschreibt dabei die Differenztemperatur zwischen dem Reformer und der Umgebungstemperatur. Die weiteren Parameter berücksichtigen die Bauform und die Isolierung des Reformers.

7.1.3 Luftzufuhr

Da im Betrieb zwischen Anoden und Kathodenseite keine Druckdifferenzen größer 0,5 bar auftreten sollten, wird in Abhängigkeit vom Anodendruck ein Lüfter oder Kompressor benötigt, der den gewünschten Druck bereitstellt. Mit steigendem Druck erhöhen sich Wirkungsgrad und Leistungsdichte des Stacks, was allerdings zu einem höheren Aufwand bei der Verdichtung der Gase führt. Bei den verschiedenen Systemen, die sich in der Entwicklung befinden, sind die Systemdrücke meist kleiner 5 bar, so dass der Aufwand für die Verdichtung gering ist. Wird das System bei einem Druck geringfügig über dem Atmosphärendruck betrieben, dann genügt meist ein Radiallüfter für die Luftzufuhr. Für die Temperaturberechnung der zugeführten Luft wird eine adiabatische Verdichtung angenommen.

Die verwendeten Lüfter und Kompressoren werden anhand ihrer Kennlinien im Modell abgebildet. In Bild 7.4 sind die gemessenen Kennlinien an einem Verdichter für verschiedene Gegendrücke dargestellt. Anhand der Grafik wird deutlich, dass mit steigendem Druck die Leistungsaufnahme bei gleichem Durchfluss ansteigt. Bedingt durch die Reibungs- und Motorverluste startet der Verdichter erst ab ca. 20 % der Nennleistung. Mit steigendem Durchfluss nimmt auch die Leistungsaufnahme des Kompressors deutlich zu. In dem Systemmodell werden für die verschiedenen Verdichter bzw. Lüfter die entsprechenden Kennlinien verwendet.

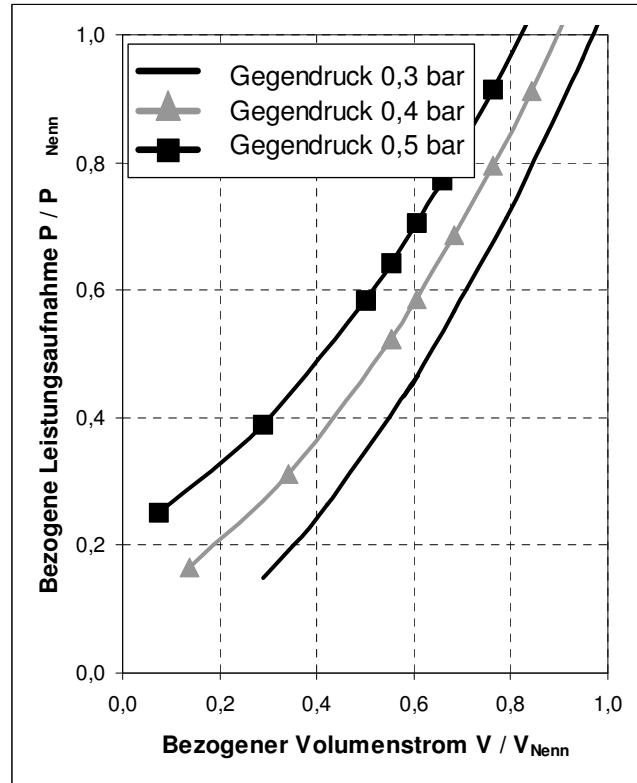


Bild 7.4: Kompressorkennlinie (Messung)

7.1.4 Wärmespeicher

Zur Glättung der thermischen Lastspitzen des zu versorgenden Gebäudes wird ein Wärmespeicher verwendet. Diesem wird die thermische Leistung der Brennstoffzellen ($P_{Therm, BZ}$) und gegebenenfalls die des Zusatzbrenners ($P_{Zusatzbrenner}$) zugeführt. Neben der Wärmeentnahme durch die Verbraucher ($P_{Verbraucher}$) aus dem Speicher ergeben sich am Speicher noch Wärmeverluste ($P_{Verluste, Konvektion}$). Die Leistungsbilanz ergibt sich zu:

$$P_{Speicher} = P_{Therm, BZ} + P_{Zusatzbrenner} - P_{Verbraucher} - P_{Verluste, Konvektion} \quad (7.6)$$

Die Wärmeverluste des isolierten Speichers werden wie folgt berücksichtigt:

$$P_{Verluste, Konvektion} = \lambda_{Isol} \cdot \frac{A_{Sp}}{d_{Isol}} \cdot (T_{Sp, Ist} - T_{Umg}) \quad (7.7)$$

Hierbei ist λ_{Isol} die Wärmeleitfähigkeit der Isolierung und d_{Isol} die Dicke der Isolierschicht. Die Wärmeverluste sind proportional der Speicheroberfläche A_{Sp} und der Temperaturdifferenz zwischen der Speichertemperatur $T_{Sp, Ist}$ und der Umgebungstemperatur T_{Umg} . Die Änderung der Wärmespeichertemperatur wird über die Integration der zugeführten und abgeführten Wärmemengen unter Berücksichtigung der Wärmekapazität des Speichers

berechnet. Das Volumen des Wärmespeichers wurde je nach Lastanforderung zwischen 200 und 1000 Liter gewählt.

7.1.5 Zusatzbrenner und elektrische Nachheizung

Um die Wärmeanforderung auch an sehr kalten Wintertagen decken zu können, ohne dabei das Brennstoffzellensystem überdimensionieren zu müssen, wird ein Zusatzbrenner oder alternativ eine elektrische Heizspirale verwendet. Diese werden nur dann zugeschaltet, wenn entweder das Brennstoffzellensystem ausgefallen ist oder die Wärmeanforderung so groß ist, dass diese von der Brennstoffzelle alleine nicht abgedeckt werden kann. In dem verwendeten Modell wird der Zusatzbrenner unter Berücksichtigung eines Nutzungsgrades von 96 % mit Erdgas betrieben. Wird eine elektrische Heizspirale verwendet, so wird diese in den Wärmespeicher integriert und die zugeführte elektrische Leistung wird zu 100 % in Wärme gewandelt.

7.1.6 Wechselrichter

Da die Brennstoffzelle eine lastabhängige Gleichspannung liefert, ist es notwendig den Strom mit Hilfe eines Wechselrichters auf Netzspannung und Netzfrequenz zu wandeln. Von der erzeugten elektrischen Leistung wird zunächst der Eigenbedarf des Brennstoffzellensystems gedeckt und die restliche Energie in das Hausnetz eingespeist. Wird mehr elektrische Energie benötigt, als das BZ-System erzeugt, so wird die Differenz aus dem öffentlichen Netz bezogen. Für den Fall, dass die Brennstoffzelle mehr elektrische Energie liefert als gerade gebraucht wird, so wird die überschüssige Energie ins Netz eingespeist und nach dem Kraft-Wärmekopplungsgesetz vergütet.

Die Wirkungsgradkennlinie eines Wechselrichters mit Transformator speziell für BZ-Systeme mit einer Nennleistung von 5000 Watt ist in Bild 7.5 dargestellt. Diese Kennlinie beginnt bei 0 % und steigt schnell auf über 90 % bei weniger als 10 % der Nennleistung an. Danach erhöht sich dieser nur noch langsam und fällt ab etwa 40 % der Nennleistung wieder leicht ab. Diese Kennlinie wurde für alle in der Simulation verwendeten Wechselrichter eingesetzt, indem die Leistung entsprechend angepasst wurde.

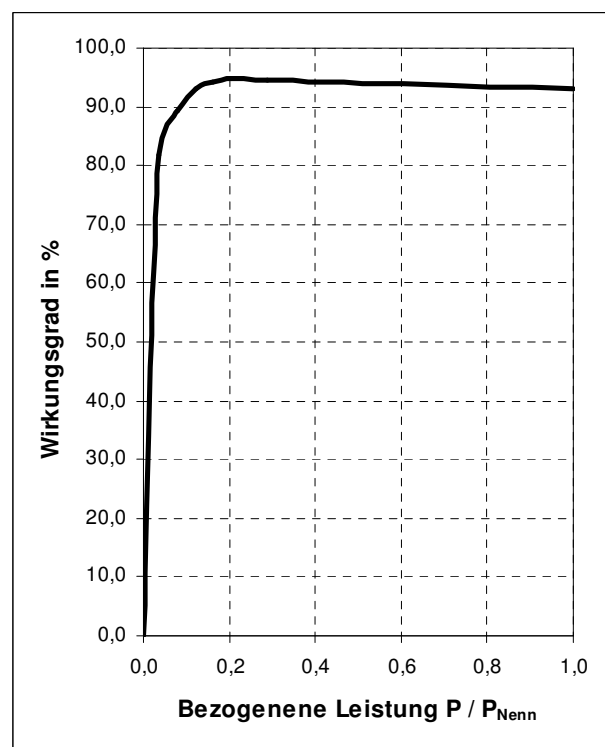


Bild 7.5: Wechselrichterwirkungsgrad

7.1.7 Zusatzkomponenten

Neben den in Bild 7.2 dargestellten Systemkomponenten werden weitere Zusatzkomponenten benötigt. Diese sind die Ventile für die Wasserstoff- bzw. Luftversorgung des Systems, Pumpen, elektrische Steuerung sowie verschiedene Einrichtungen, die einen sicheren Betrieb des Systems gewährleisten müssen. In dem Berechnungsmodell werden diese mit ihrem elektrischen Leistungsbedarf berücksichtigt, was dazu führt, dass sich der elektrische Wirkungsgrad des Gesamtsystems geringfügig verringert. Der Eigenbedarf des Systems wurde mit 50 Watt im Betrieb zuzüglich des Leistungsbedarfs der Pumpen und Verdichter und 5 Watt im Standby angenommen. Der gesamte Eigenbedarf liegt im Betrieb je nach Arbeitspunkt für die verschiedenen Brennstoffzellensysteme zwischen 100 und 300 Watt.

7.2 Betriebsweisen

Eine konventionelle Heizung in Gebäuden wird so geregelt, dass diese den Wärmebedarf des zu versorgenden Gebäudes bereitstellt. In diesem Fall spricht man von wärmegeführter Betriebsweise, die auch in der Regel für die verschiedenen Brennstoffzellensysteme gewählt wird. Unter bestimmten Bedingungen ist es aus wirtschaftlichen Gründen jedoch sinnvoll, das System stromgeführt zu betreiben. Dies erklärt sich dadurch, dass die Kosten für den Bezug des elektrischen Stromes höher sind als der Erlös für die Einspeisung ins öffentliche Netz mit dem BZ-System. Daher ist das Ziel, möglichst wenig Energie aus dem öffentlichen Netz zu beziehen. Ist für einen bestimmten Zeitraum die Stromerzeugung bei der wärmegeführten Betriebsweise geringer als der elektrische Energiebedarf, wird in die stromgeführte Betriebsweise gewechselt. Die dabei erzeugte thermische Leistung, die gerade nicht benötigt wird, wird dem Wärmespeicher zugeführt und später bei Bedarf wieder entnommen. Hat der Wärmespeicher eine vorgegebene obere Temperatur erreicht, wird das BZ-System abgeschaltet.

Die Leistungsregelung des BZ-Systems erfolgt im wärmegeführten Betrieb anhand der Wärmespeichertemperatur. Mit sinkender Wärmespeichertemperatur wird die Leistung der BZ erhöht, um wieder die gewünschte Wärmespeichertemperatur zu erreichen. Ist der Wärmebedarf sehr gering, so dass der Speicher selbst bei minimaler BZ-Leistung (20 % der Nennleistung) die vorgegebene Maximaltemperatur erreicht, wird das System komplett abgeschaltet. Ein Betrieb bei weniger als 20 % der Nennleistung wäre weder wirtschaftlich noch ökologisch sinnvoll.

7.3 Versorgungsszenarien

Den Berechnungen werden Lastprofile eines 4-Personenhaushaltes in Oldenburg zugrunde gelegt, die von der Firma Sulzer gemessen wurden. Für die thermische und elektrische Leistungsanforderung werden 15 Minuten Mittelwerte vorgegeben und sind für die verschiedenen Tage in Bild 7.6 bis Bild 7.8 dargestellt. Der Wärmebedarf ist im Winter wesentlich höher als im Sommer und in der Übergangszeit. Die abgebildete thermische Lastanforderung variiert hier bedingt durch die Heizungsregelung sehr stark. Diese abgebildeten Lastspitzen werden durch den Wärmespeicher abgepuffert, so dass die Heizungsanlage nur im Mittel die Wärmeleistung bereitstellen muss. Bei weniger dynamischen Lastanforderungen würden sich eine ähnliche Energie- und Kohlendioxidbilanz ergeben, solange der Speicher in der Lage ist, die thermischen Lastspitzen abzupuffern. Die drei Wärmelastspitzen eines Sommertages sind auf den Warmwasserverbrauch der Bewohner zurückzuführen. Die Wärmeverluste, die am Wasserspeicher und Zusatzbrenner auftreten, müssen zusätzlich berücksichtigt werden.

Die elektrische Leistungsanforderung der verschiedenen Tage zeigt ausgeprägte Leistungsspitzen, die beispielsweise durch Kochen, Waschen, Spülen zu Stande kommen. Die Mittelwerte unterscheiden sich jedoch lange nicht so stark wie bei der Wärmeanforderung. Mit den in Bild 7.6 bis Bild 7.8 dargestellten Kennlinien ergibt sich pro Jahr ein Wärmebedarf von 16.885 kWh und ein Strombedarf von 2.986 kWh. In den Berechnungen wurden für ein Jahr 120 Sommer- und Wintertage sowie 125 Übertage angenommen.

Um Lastprofile mit höherer Wärme- und Stromanforderung nachbilden zu können, werden die Werte für den Strom- und Wärmebedarf mit Faktoren multipliziert. Der Wärmebedarf des zu versorgenden Gebäudes ist wesentlich von der Wohnfläche und der verwendeten Gebäudeisolierung abhängig. Zusätzlich ist der Wärmebedarf von freistehenden Häusern bezogen auf die Wohnfläche prinzipiell größer als der von Mehrfamilienhäusern. Dagegen ist der Strombedarf von der Anzahl der Bewohner und deren Nutzerverhalten abhängig. Um dieses zu berücksichtigen, wurden die in Bild 7.6 bis Bild 7.8 dargestellten Lastprofile mit den in Tabelle 7.2 angegebenen Faktoren multipliziert.

Tabelle 7.2: Faktoren der weiteren Lastprofile

	Lastprofil I	Lastprofil II	Lastprofil III
Faktor Wärme	1	1,5	3
Faktor Strom	1	2	6
Wärme in kWh/Jahr	16.885	25.327	50.655
Strom in kWh/Jahr	2.986	5.972	17.916

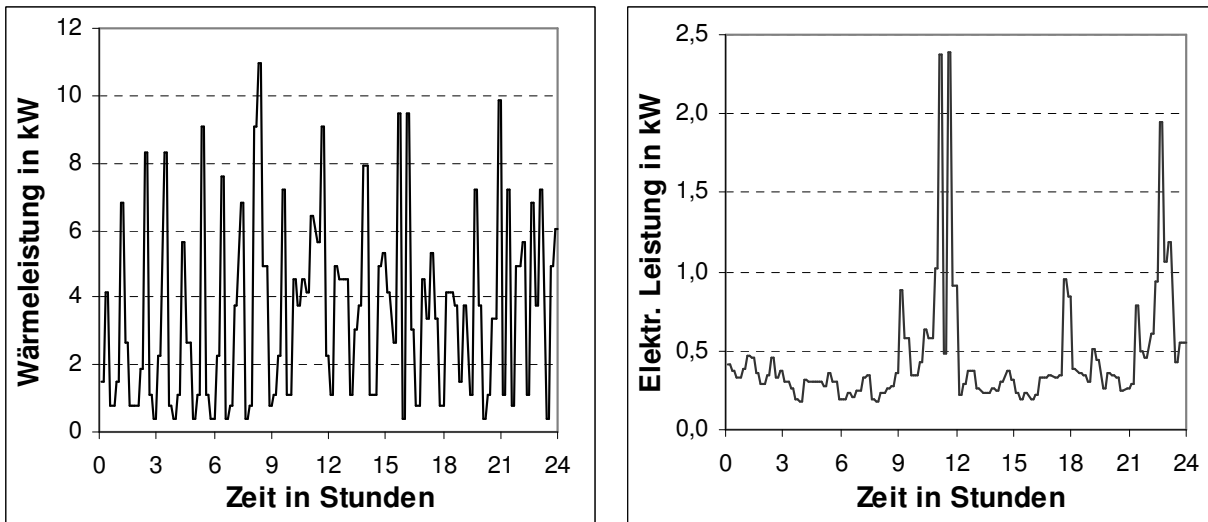


Bild 7.6: Thermische und elektrische Leistungsanforderung während eines Wintertages

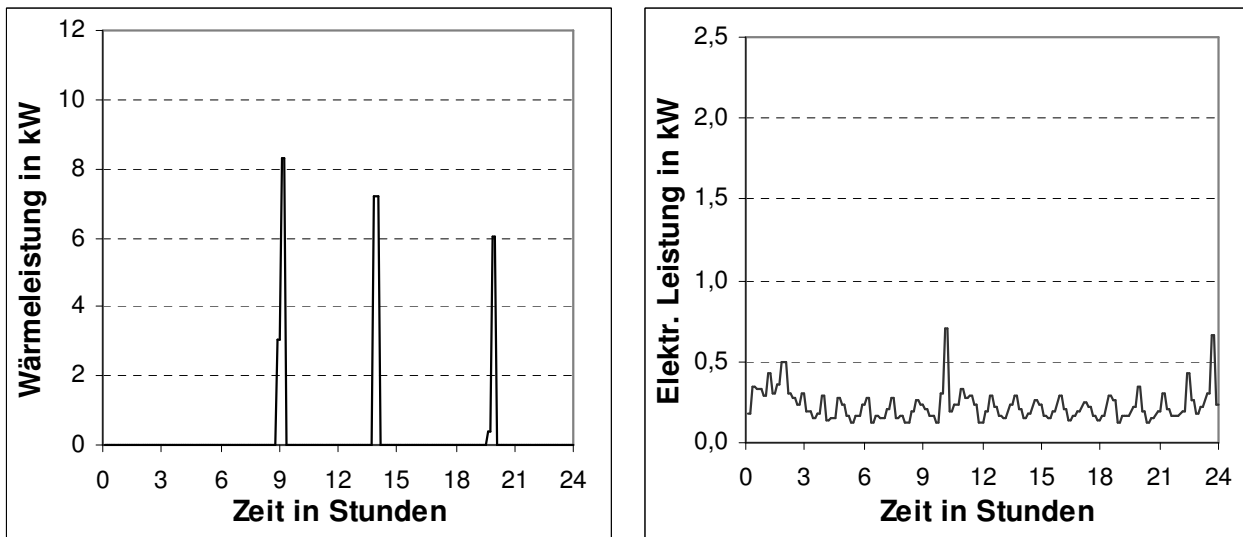


Bild 7.7: Thermische und elektrische Leistungsanforderung während eines Sommertages

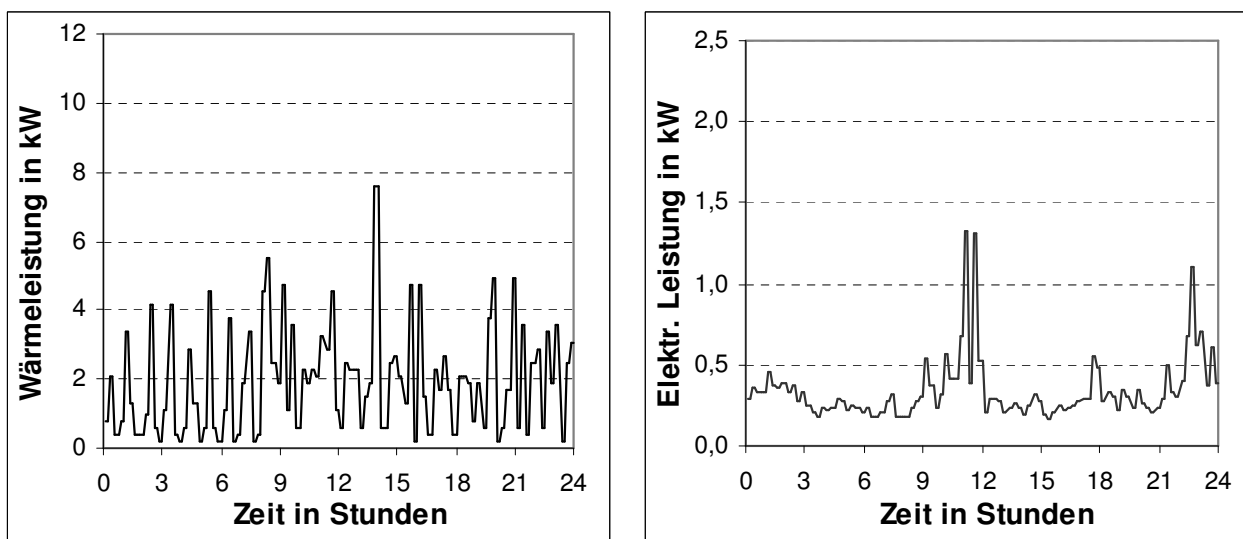


Bild 7.8: Thermische und elektrische Leistungsanforderung im Frühjahr bzw. Herbst

7.4 Simulationsergebnisse des BZ-Systems

In den Berechnungen werden drei Leistungsklassen für BZ-Systeme untersucht. Diese werden nach ihrer Stacknennleistung in ein 1 kW, 2 kW und 5 kW System eingeteilt und damit die verschiedenen Versorgungsszenarien untersucht. Im Folgenden werden die elektrische und thermische Leistung des BZ-Systems, die ins Netz eingespeiste Energie sowie die Wärmespeichertemperatur beispielhaft für ein 2 kW Brennstoffzellensystem im Reformatbetrieb für die Lastanforderung I dargestellt. Die Berechnungen werden bei einem Druck von 1 bar, einer Temperatur von 80 °C und einer relativen Feuchte von 80 % durchgeführt.

7.4.1 Elektrischer Wirkungsgrad

In Bild 7.9 ist der elektrische Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems im Wasserstoff- und Reformatbetrieb für eine Stacknennleistung von 2 kW_{el} abgebildet. Im untersuchten Fall beträgt der elektrische Eigenbedarf des Systems 150 W bei 10 % Nennleistung. Danach erhöht sich dieser bis zur Nennleistung auf etwa 250 W. Durch diesen Eigenbedarf ist der elektrische Wirkungsgrad in beiden dargestellten Kennlinien bis 150 W noch Null. Mit zunehmender Stackleistung steigt der Wirkungsgrad an und erreicht bei etwa halber Nennleistung sein Maximum im Wasserstoffbetrieb von 42 % und im Reformatbetrieb von 32,5 %. Ab diesen Zeitpunkten sinkt der Systemwirkungsgrad wieder ab, da durch die höhere Stromdichte die Zellspannung geringer wird.

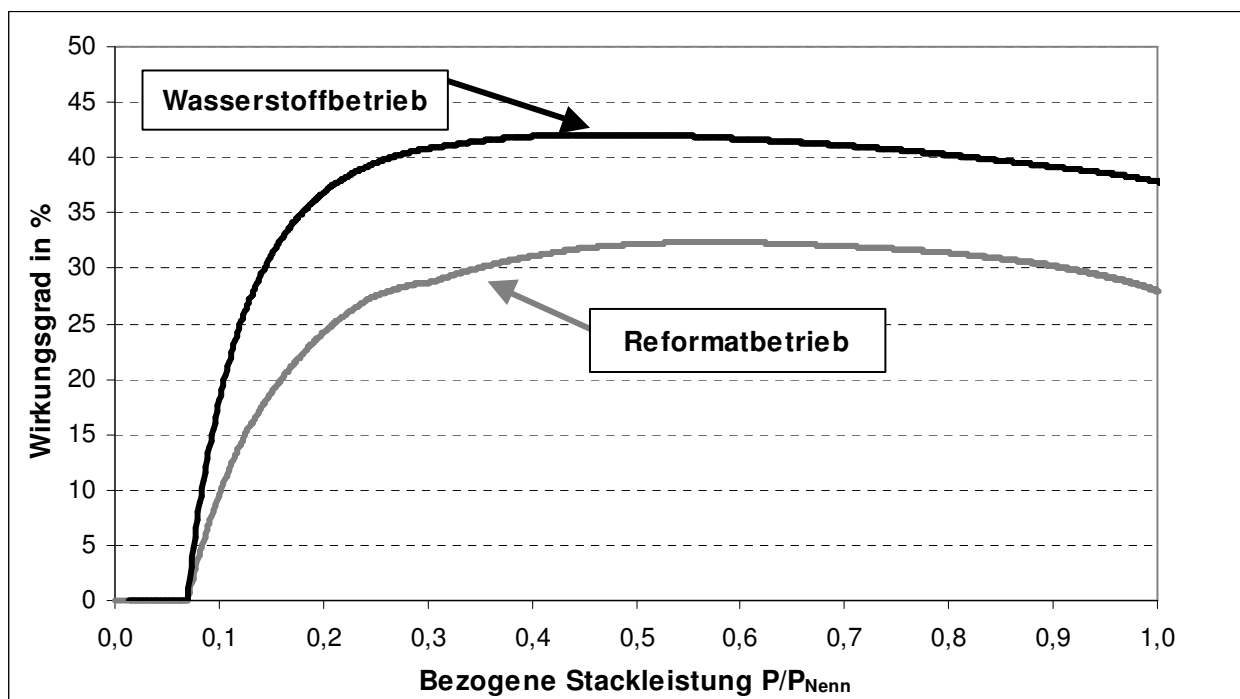


Bild 7.9: Wirkungsgradverlauf bei einer Stackleistung von 2 kW

Bei Nennleistung beträgt der Wirkungsgrad im Wasserstoffbetrieb 37,5 % und im Reformatbetrieb 28 %. Der geringere Wirkungsgrad im Reformatbetrieb liegt zum einen an den zusätzlichen Verlusten im Reformer und an der geringeren Zellspannung bei gleicher Stromdichte im Vergleich zu Betrieb mit reinem Wasserstoff. Da der elektrische Wirkungsgrad bei einer Stackleistung kleiner 20 % vergleichsweise gering ist, wird das BZ-System in den weiteren Berechnungen bei einer Leistung kleiner 20 % der Nennleistung abgeschaltet.

7.4.2 Temperatur- und Leistungsverlauf an einem Wintertag

Um die Brennstoffzelle optimal auszulasten, wird in den nachfolgenden Berechnungen automatisch zwischen wärme- und stromgeführtem Betrieb umgeschaltet. Ab einer Wärmespeichertemperatur von 59 °C oder wenn die elektrische Leistungsanforderung größer ist als die im wärmegeführten Betrieb erzeugte, wird der stromgeführte Betrieb gewählt. Ist im stromgeführten Betrieb der Wärmebedarf so gering, dass die Temperatur des Speichers weiter ansteigt, wird das BZ-System bei 70 °C abgeschaltet und bei Unterschreiten von 63 °C wieder zugeschaltet. Sinkt die Speichertemperatur unter 55 °C ab, wird in den wärmegeführten Betrieb gewechselt und bei weniger als 48 °C wird der Zusatzbrenner eingeschaltet. Dieser heizt dann solange, bis der Wärmespeicher 53 °C wieder überschritten hat. Für ein BZ-System mit einer Stackleistung von 2 kW_{el} sind die thermischen und elektrischen Leistungen abzüglich des Eigenbedarfs sowie die Temperatur des verwendeten Wärmespeichers in Bild 7.10 für die Lastanforderung I dargestellt.

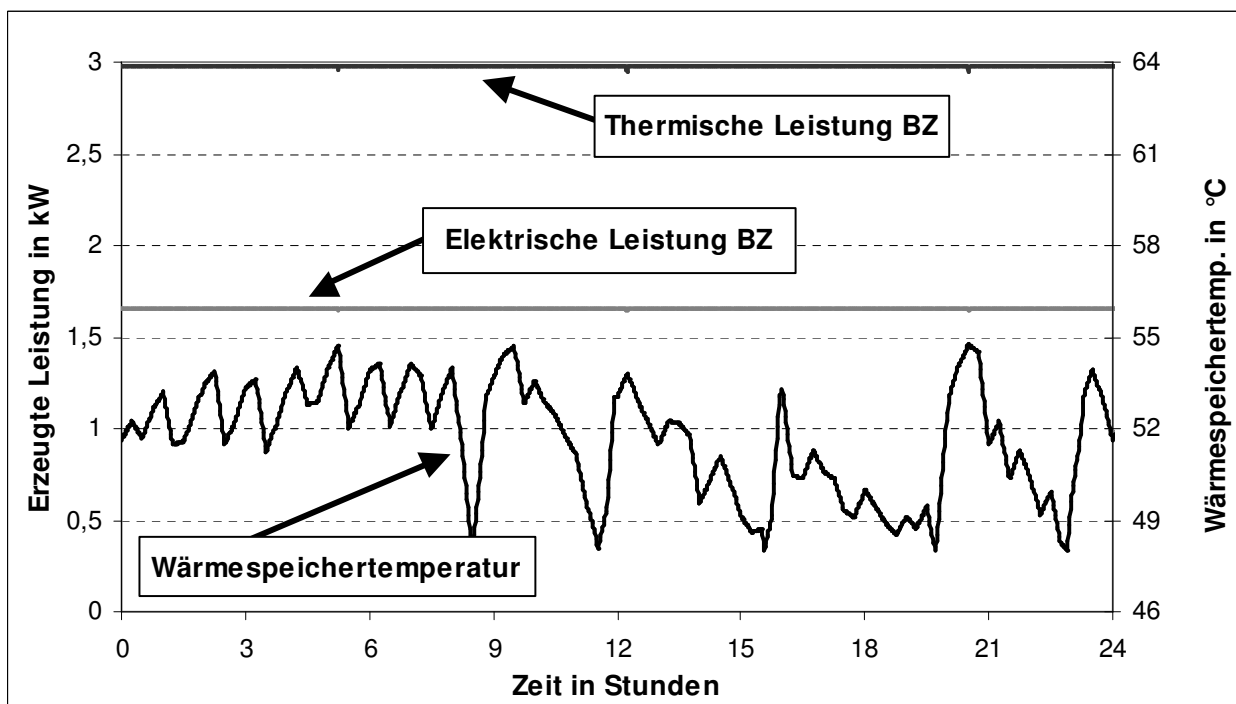


Bild 7.10: Thermische und elektrische Leistung der BZ an einem Wintertag

An einem typischen Wintertag wird die Brennstoffzelle mit 2 kW_{el} für diese Lastanforderung ständig mit Nennlast betrieben. Da die Temperatur des Wärmespeichers immer unter 59°C ist, befindet sich das BZ-System immer im wärmegeführten Betrieb. Durch den Eigenbedarf des Systems und den Wirkungsgrad des Wechselrichters verringert sich die Abgabeleistung des BZ-Systems auf $1,7 \text{ kW}_{\text{el}}$. Die dabei anfallende Wärme beträgt fast 3 kW_{th} . Anhand des Verlaufs der Wärmespeichertemperatur erkennt man, dass die Temperatur 48°C kurzzeitig unterschreitet und es notwendig ist, den Zusatzbrenner einzuschalten, wie in Bild 7.11 dargestellt ist. Dabei wird deutlich, dass bei dieser Leistungsanforderung der Zusatzbrenner nur zu wenigen Zeiten benötigt wird und der Großteil der benötigten Wärme durch das BZ-System bereitgestellt wird.

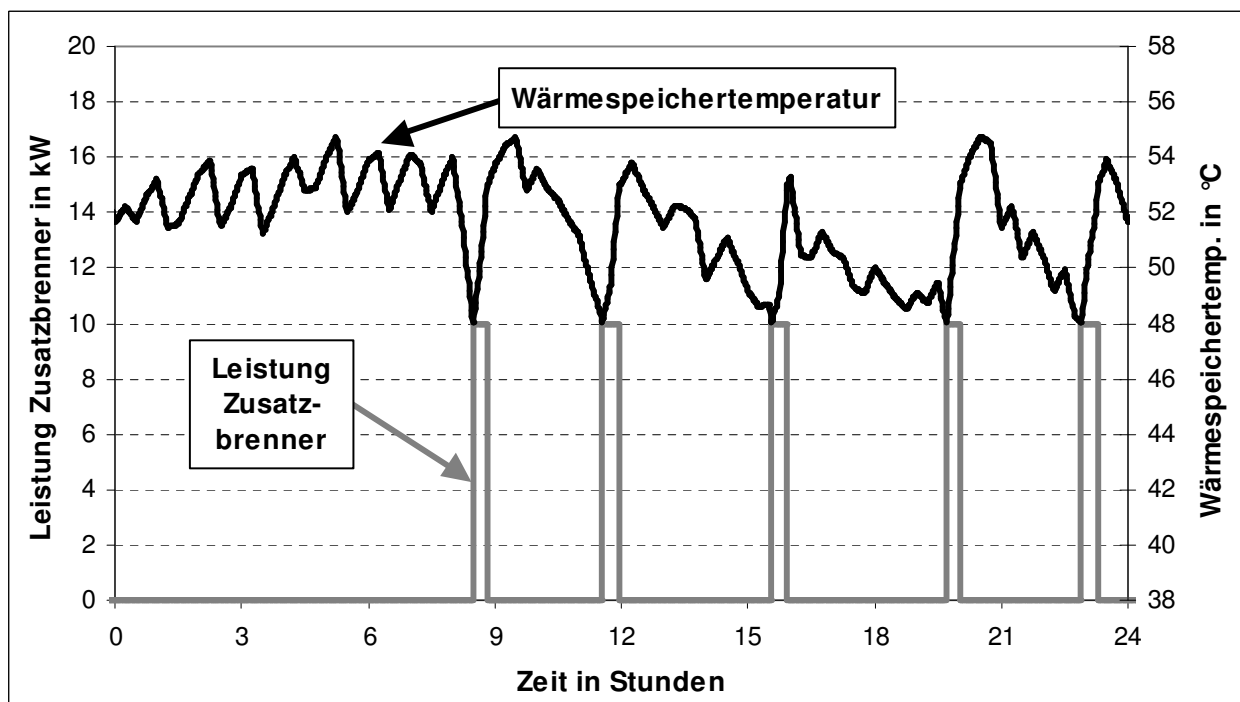


Bild 7.11: Leistung des Zusatzbrenners und der Speichertemperatur an einem Wintertag

Bei ständigem Betrieb des BZ-System mit Nennleistung wird meist elektrische Energie ins öffentliche Netz eingespeist (Bild 7.12). Nur kurz vor zwölf Uhr und am Abend ist es notwendig, Energie aus dem Stromnetz zu beziehen. Würde man das System im Winter stromgeführt betreiben, so wäre die ins Netz eingespeiste Energie kleiner und der Zusatzbrenner würde öfters benötigt werden. Diese Betriebsweise wäre weder energetisch noch ökonomisch sinnvoll.

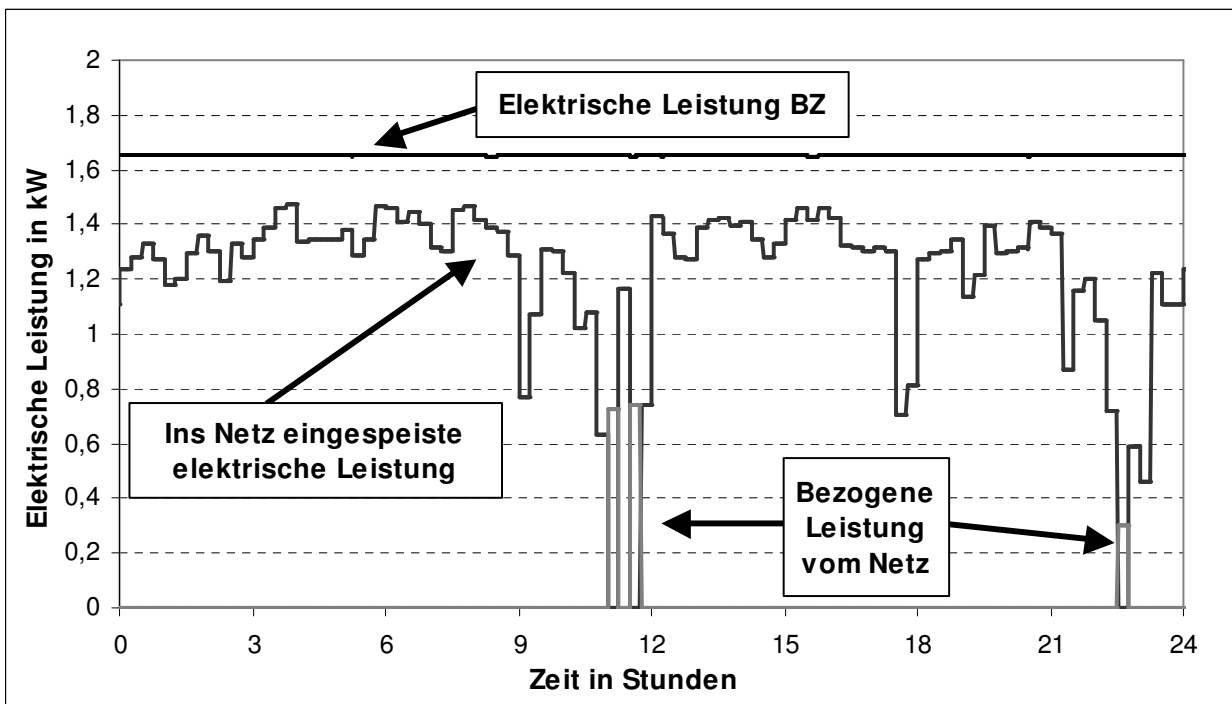


Bild 7.12: Eingespeiste und vom Netz bezogene Leistung an einem Wintertag

7.4.3 Temperatur und Leistungsverlauf an einem Sommertag

Bei kleinerer Wärmeanforderung wird das BZ-System fast immer stromgeführt betrieben, um den elektrischen Energiebedarf des Hauses zeitgleich zu decken und möglichst wenig Energie aus dem Netz zu beziehen. In Bild 7.13 ist die vom Netz bezogene Leistung oben dargestellt, für welche die sekundäre y-Achse gilt. Die bezogene Leistung ist nicht Null, wenn die elektrische Leistungsanforderung des Gebäudes sprunghaft ansteigt. Dies liegt daran, dass die zeitliche Leistungsänderung der Brennstoffzelle nur langsam erfolgt. Bei einem sprunghaften Anstieg der elektrischen Leistungsanforderung wird Energie aus dem Netz bezogen.

In Bild 7.13 ist die erzeugte Leistung der Brennstoffzelle in schwarz und die ins Netz eingespeiste elektrische Energie in grau dargestellt. Es wird Energie im stromgeführten Betrieb ins Netz eingespeist, wenn der Bedarf geringer ist als 20 % der BZ-Nennleistung ist. Wenn sich die elektrische Leistungsanforderung sehr schnell verändert, dann wird kurzzeitig Energie vom Netz bezogen oder eingespeist, da die Leistungsänderungsgeschwindigkeit der BZ begrenzt wird.

Zwischen der 14. und 17. Stunde steigt die elektrische Leistung der BZ zunächst deutlich an (Bild 7.13) und sinkt anschließend wieder langsam ab. In dieser Zeit wird von dem strom- in den wärmegeführten Betrieb gewechselt, was daran liegt, dass die Temperatur des Wärmespeichers (Bild 7.14) 55 °C unterschreitet. Im wärmegeführten Betrieb ist die Wärmespeichersolltemperatur 58 °C. Um diese zu erreichen, erhöht die Regelung die Leistung des BZ-Systems und es kommt zu einem Temperaturanstieg im Wärmespeicher.

Ab der 17. Stunde ist die Temperatur hoch genug und bei kurzzeitig höherer Stromanforderung wird wieder die stromgeführte Betriebsweise gewählt.

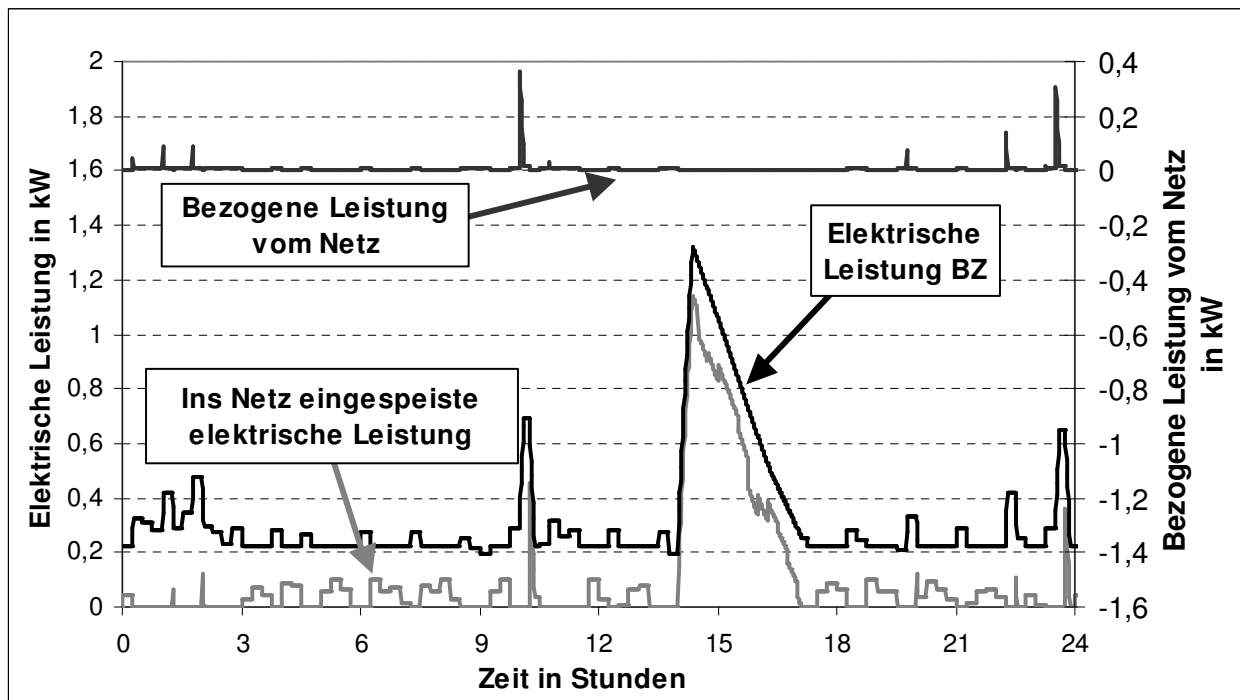


Bild 7.13: Einspeisung und Bezug elektrischer Leistung an einem Sommertag

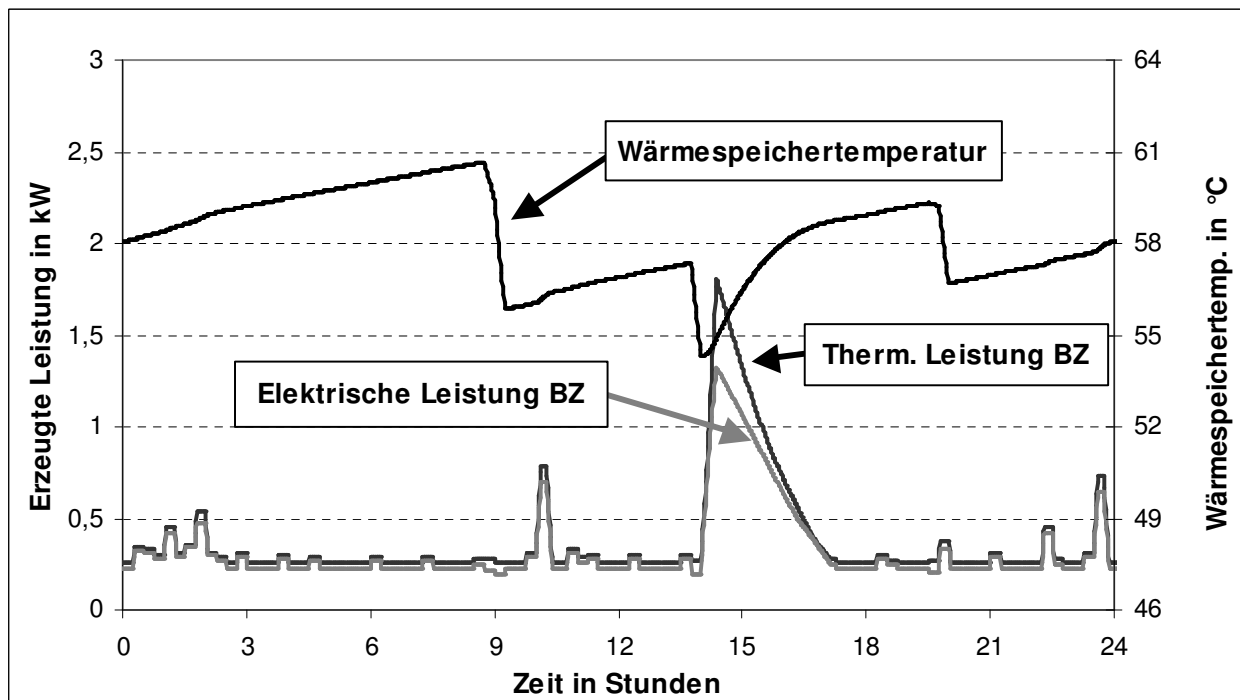


Bild 7.14: Leistungen und Wärmespeichertemperatur an einem Sommertag

Würde man das BZ-BHKW im Sommer wärmegeführt betreiben, dann wird das System zeitweise aufgrund geringer Wärmespeichertemperatur mit relativ hoher Leistung betrieben und in den Morgenstunden, in denen kein Bedarf besteht komplett abgeschaltet (Bild 7.15). Nachteilig dabei ist, dass durch diese Betriebsweise mehr elektrische Energie

als im stromgeführten Betrieb vom Netz bezogen werden muss (Bild 7.16), die teurer ist als die eingespeiste Energie. In der wärmegeführten Betriebsweise ergeben sich bei kleiner Wärmeanforderung höhere Strombezugskosten und damit eine Verschlechterung der Wirtschaftlichkeit.

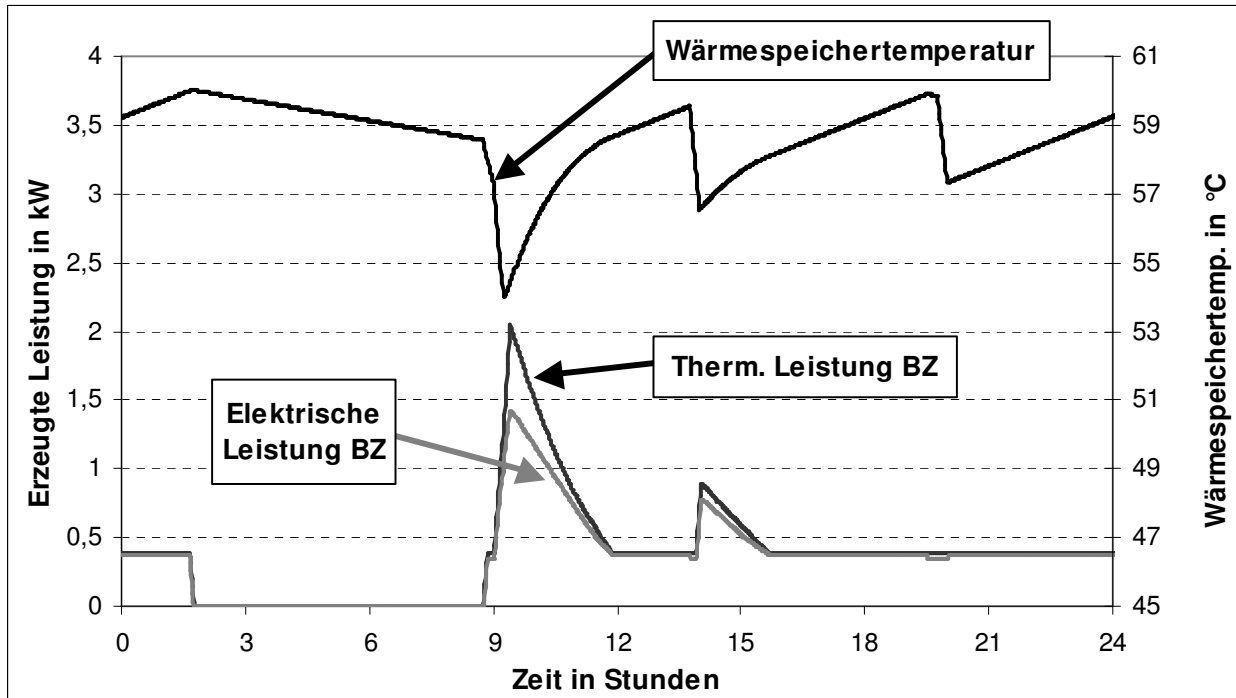


Bild 7.15: Leistungen und Wärmespeichertemperaturen im wärmegeführten Betrieb

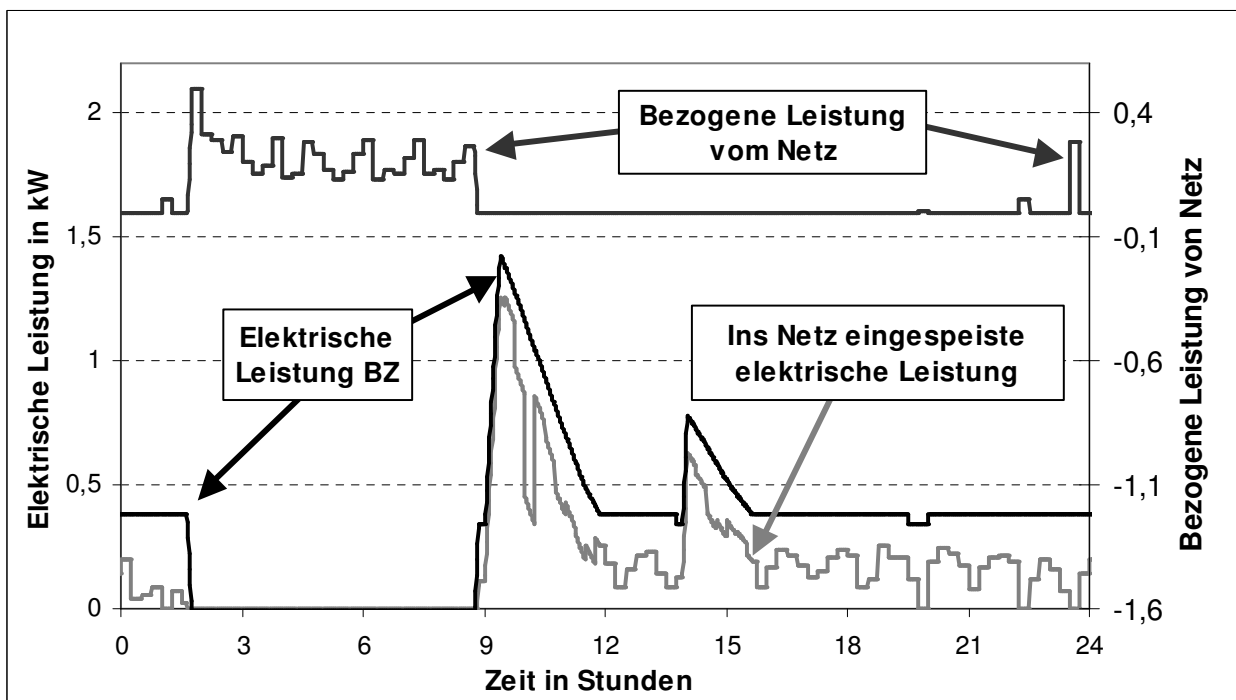


Bild 7.16: Einspeisung und Bezug elektrischer Leistung im wärmegeführten Betrieb

7.4.4 Temperatur und Leistungsverlauf an einem Übergangstag

An einem typischen Tag im Herbst oder Frühjahr variiert die thermische und elektrische Leistung stark (Bild 7.17). In den Morgenstunden wird meist noch relativ wenig Wärme benötigt, so dass die Brennstoffzelle hier etwas über 1 kW_{el} leistet. Danach steigt der Wärmebedarf deutlich an, was zunächst zu einer Verringerung der Wärmespeichertemperatur führt. Daraufhin erhöht die Regelung die Leistung der Brennstoffzelle teilweise bis auf Maximalleistung und die Wärmespeichertemperatur steigt wieder an. In der Übergangszeit wird bei dem angenommenen Lastprofil immer elektrische Energie ins öffentliche Netz eingespeist (Bild 7.18).

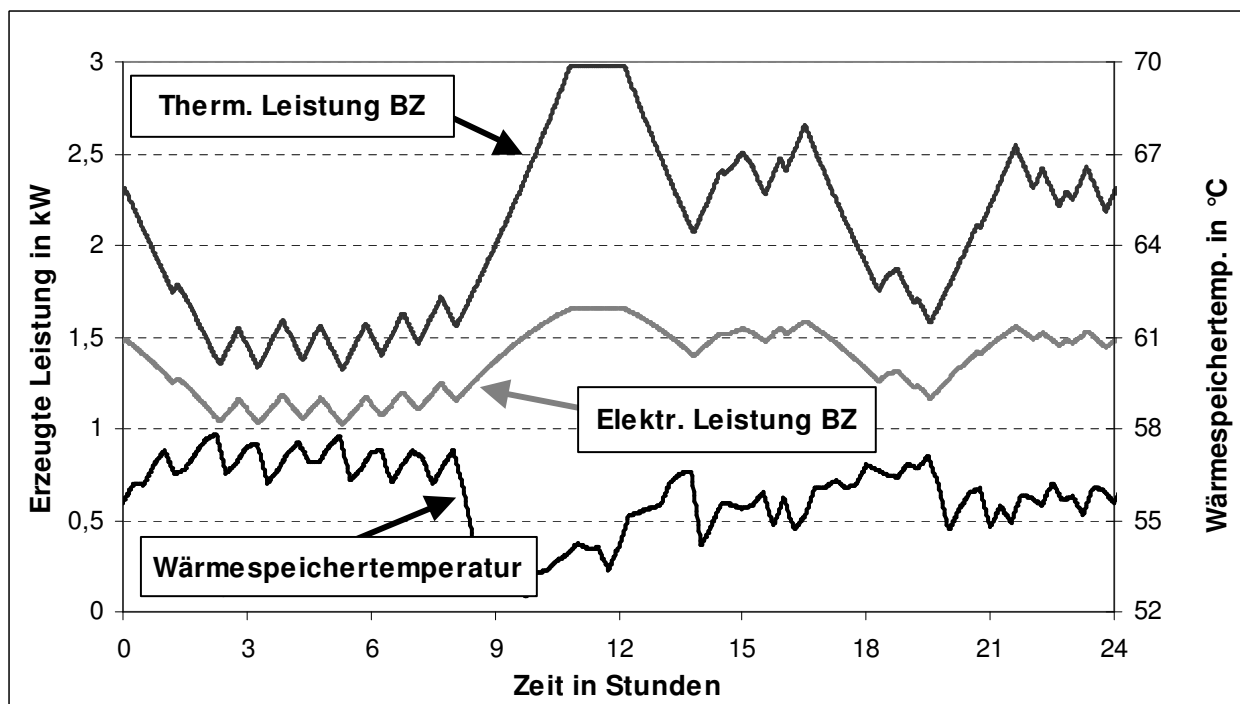


Bild 7.17: Leistung und Wärmespeichertemperatur an einem Übergangstag

Würde bei dieser Leistungsanforderung zu den verschiedenen Tagen (Winter, Sommer, Übergang) die Stackleistung der Brennstoffzelle kleiner gewählt, z.B. 1 kW_{el} , dann würde der Zusatzbrenner im Winter häufiger benötigt und auch gelegentlich in der Übergangszeit. Alternativ ergibt sich bei größerer BZ-Leistung, dass der Zusatzbrenner im Winter kaum mehr benötigt wird, was aus energetischen Gesichtspunkten sinnvoll ist. Nachteile dabei ergeben sich zum einen im Sommer, da hier das BZ-System öfters komplett abgeschaltet werden würde, und zum anderen durch die höheren Investitionskosten.

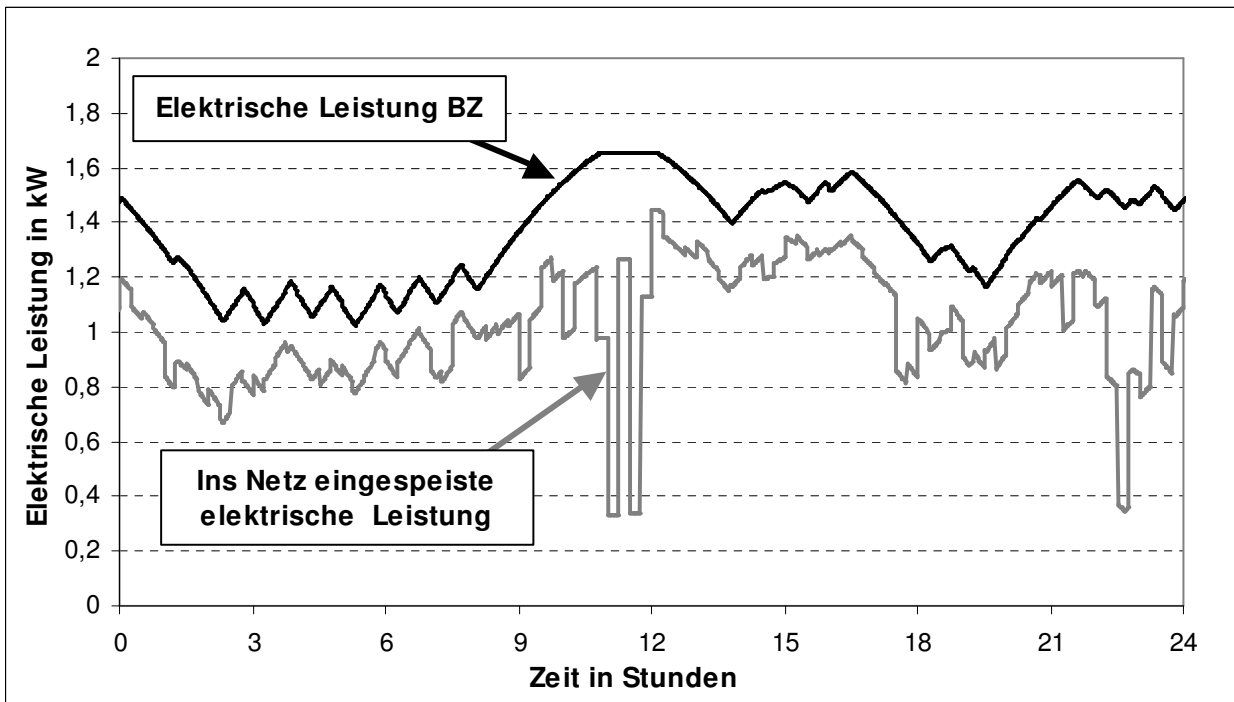


Bild 7.18: Erzeugung und Einspeisung elektrischer Leistung an einem Sommertag

Ausgehend von den hier dargestellten Ergebnissen werden im folgenden Kapitel die Energie-, Kohlendioxidbilanzen und die Wirtschaftlichkeit von BZ-Systemen in Ein- und Mehrfamilienhäusern untersucht.

8 Wirtschaftlichkeitsanalyse, Energiebilanz und CO₂-Emissionen

Entscheidend für den Einsatz von Blockheizkraftwerken sind die Energie- und Kohlendioxidbilanz sowie die Wirtschaftlichkeit. Zunächst werden die wesentlichen Randbedingungen erläutert, mit denen die Wirtschaftlichkeitsberechnungen durchgeführt werden.

8.1 Randbedingungen der Wirtschaftlichkeitsberechnung

Die im Laufe der Lebensdauer einer Anlage anfallenden Kosten werden in kapitalgebundene, verbrauchsgebundene und betriebsgebundene Kosten unterteilt. Zu den kapitalgebundenen Kosten zählen die Investitionskosten von Wärmeerzeuger, Wärmespeicher, Anschlussleitungen des neuen Heizungssystems an das bestehende Rohrleitungssystem für Heizung und Brauchwasser, Elektro- und Gasinstallation der Heizungsanlage und die sonstigen Baukosten. Für die Nutzungsdauer von Brennwertgeräten werden nach VDI 2067/1 18 Jahre angenommen. Da in vielen Fällen bei dem Austausch der Brennwerttherme auch der Wärmespeicher erneuert wird, werden die Berechnungen der kompletten Anlage für einen Zeitraum von 18 Jahren durchgeführt. Die verbrauchsgebundenen Kosten entstehen für die Bereitstellung und den Bezug von Strom und Wärme. Bei BHKW-Systemen ist der Erlös pro eingespeister Kilowattstunde in die Berechnung miteinzubeziehen. Bei den betriebsgebundenen Kosten werden die Brennstoffkosten, die Wartung des Heizungssystems und die Schornsteinfegerkosten berücksichtigt.

Um die Systeme vergleichen zu können, werden oft die Vollkosten pro Jahr für verschiedene Heizungs- und Warmwasserbereitungssysteme herangezogen. Dabei werden die Investitionskosten über der Nutzungsdauer verzinst jährlich abgezahlt. Zu diesen Kosten addieren sich dann die jährlichen verbrauchs- und betriebsgebundenen Kosten. Aufgrund der Tatsache, dass mit einer nicht exakt vorhersehbaren Steigerung der Energiepreise in Zukunft zu rechnen ist und bei einem BZ-BHKW nach jeweils 6 Jahren ein Stacktausch vorgesehen wird, ist diese Art der Kostenrechnung weniger geeignet, um verschiedene Systeme miteinander vergleichen zu können.

Will man die Gesamtkosten der Systeme über der Lebensdauer vergleichen, so müssen alle Ausgaben zu den verschiedenen Zeitpunkten verzinst aufsummiert werden. Die Variante, die nach der Betriebsdauer die geringsten Kosten verursacht, ist die günstigste Alternative. Eine weitere Möglichkeit stellt die Kapitalwertmethode dar, die alle Ausgaben während der Nutzungsdauer abgezinst auf den Beginn der Nutzung inklusive aller Investitionen berechnet. Für den Vergleich der Heizsysteme sind der Gesamtkostenvergleich und die

Kapitalwertmethode geeignet. Diese unterscheiden sich nur bei den Zinsen, die bei der Kapitalwertmethode auf den Investitionszeitpunkt und bei den Gesamtkosten auf das Betriebsende der Anlage bezogen werden. In dieser Arbeit wird die Kapitalwertmethode verwendet, um die verschiedenen Szenarien der Strom- und Wärmebereitstellung zu vergleichen.

8.1.1 Kapitalwertmethode

Mit der Kapitalwertmethode werden der Überschuss bzw. die Kosten für den Planungszeitraum ermittelt, der sich durch Abzinsung der Investitionen zum Investitionszeitpunkt ergibt. Dadurch können Betriebseinnahmen- und ausgaben, die zu beliebigen Zeitpunkten anfallen, berücksichtigt werden [Tho91, Dom00, Bal05]. Der Kapitalwert C_0 berechnet sich wie folgt:

$$C_0 = -I + \sum_{t=0}^n (e_t - a_t) \cdot (1+i)^{-t} + R_n \cdot (1+i)^{-n} \quad (8.1)$$

Dabei ist I die Investitionsauszahlung, e_t die Einzahlung und a_t die Auszahlung pro Periode t . Der Kalkulationszinssatz wird mit i und der Resterlös am Ende der Nutzungsdauer n mit R_n bezeichnet. In den Wirtschaftlichkeitsberechnungen wird eine Verzinsung von 5 % zu Grunde gelegt.

Bei dem Vergleich der verschiedenen Systeme muss man berücksichtigen, dass in allen Varianten die Investitionen und Ausgaben die Einnahmen übertreffen. Am deutlichsten wird dies bei der konventionellen Hausheizung mit der keine Einnahmen erwirtschaftet werden. Daher ist der berechnete Wert mit der Kapitalwertmethode immer negativ, was bedeutet, dass für diese Anlage die Kosten überwiegen. Bei den verschiedenen BHKW-Systemen werden Einnahmen erzielt, so dass es theoretisch möglich ist, einen positiven Kapitalwert zu erhalten. In der Realität ist dies mit den untersuchten Systemen nicht zu erreichen, so dass gilt: Je negativer der Kapitalwert ist, desto höher sind die zu veranschlagenden Kosten für das untersuchte System. Es wird ein Zeitraum von 18 Jahren betrachtet, was der durchschnittlichen Lebensdauer einer Heizungsanlage entspricht. Der Resterlös R_n wird daher am Ende der Nutzungsdauer zu Null gesetzt.

8.1.2 Einspeisevergütung für KWK-Anlagen

Die Einspeisung elektrischer Energie von KWK-Anlagen in Deutschland regelt das 2002 beschlossene Kraft-Wärme-Kopplungs-Gesetz. Die Höhe der Vergütung setzt sich zusammen aus dem KWK-Bonus und dem üblichen Preis für Grundlast-Strom an der Strombörse European Energy Exchange in Leipzig im vergangenen Quartal zuzüglich

vermiedener Netznutzungsentgelte. Der KWK-Bonus für neue Anlagen ist in Tabelle 8.1 dargestellt. Die hier untersuchten Systeme werden für Ein- oder Mehrfamilienhäuser eingesetzt werden, so dass nur Systeme mit einer elektrischen Leistung kleiner 50 kW_{el} in Frage kommen.

Tabelle 8.1: Überblick über die Vergütung neu installierter KWK-Systeme

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Neue kleine KWK-Anlagen 50 kW_{el} bis 2000 kW_{el} (Inbetriebnahme ab 01.04.2002) und bis zu 50 kW_{el} (Inbetriebnahme nach 31.12.2005)	2,56 Cent	2,56 Cent	2,4 Cent	2,4 Cent	2,25 Cent	2,25 Cent	2,10 Cent	2,10 Cent	1,94 Cent
Neue KWK-Anlagen bis 50 kW_{el} (Inbetriebnahme zwischen 01.04.2002 und 31.12.2005)	5,11 Cent für einen Zeitraum von 10 Jahren ab Aufnahme des Dauerbetriebs der Anlage								
Neue Brennstoffzellen (Inbetriebnahme ab 01.04.2002)	5,11 Cent für einen Zeitraum von 10 Jahren ab Aufnahme des Dauerbetriebs der Anlage								

Der durchschnittliche Preis für Baseload-Strom vom 1.Quartal 2005 bis zum 2.Quartal 2007 betrug 4,50 Cent pro eingespeister Kilowattstunde. Die vermiedenen Nutzungsentgelte variieren zwischen 0,2 Cent und 1,5 Cent/kWh. Für die Berechnung wurde ein Wert von 0,6 Cent pro Kilowattstunde angenommen. Somit ergibt sich eine Gesamtvergütung von 10,21 Cent pro eingespeister Kilowattstunde, die in den Berechnungen für das Jahr 2007 zu Grunde gelegt wird. In den Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen wird davon ausgegangen, dass die vermiedenen Netznutzungsentgelte sowie der Baseload-Strom jährlich um 4% ansteigen. Da der KWK-Bonus nach zehn Jahren entfällt, sinkt zu diesem Zeitpunkt die Einspeisevergütung schlagartig ab.

8.1.3 Entwicklung der Primärenergieträger und der Strombezugskosten

Je nach Region und Versorger sowie gewähltem Tarif variieren die Gaspreise zwischen 5 Cent und 7 Cent pro kWh für Privatkunden. Die in den Berechnungen verwendeten Gaspreise in Tabelle 8.2 stammen von der GASAG Berliner Gaswerke Aktiengesellschaft und gelten für Berlin Mitte. Da die Preisentwicklung der Primärenergieträger nur schwer abzuschätzen ist und die Spanne in den verschiedenen Szenarien groß ist, wird angenommen, dass der Preis für Erdgas jährlich 4 % ansteigt.

Tabelle 8.2: Gaspreise der GASAG von 2007 für Berlin-Mitte

Tarif	Grundpreis pro Monat	Arbeitspreis pro kWh
Tarif-A: bis 3.000 kWh/Jahr	4,76 Euro	7,79 Cent
Tarif-B: 3.001 bis 15.000 kWh/Jahr	9,52 Euro	5,89 Cent
Tarif-C: 15 bis 96 MWh/Jahr	15,47 Euro	5,41 Cent
Tarif-D: ab 96 MWh/Jahr	24,99 Euro	5,30 Cent

Für den Strombezug wird ein Betrag von 18 Cent/kWh inklusive aller Steuern mit einer jährlichen Steigerung von ebenfalls 4 % angenommen.

8.1.4 Energie- und Kohlendioxid-Bilanz

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Bewertung der Heizalternative ist der Primärenergiebedarf und die daraus entstehenden Kohlendioxidemissionen. Für den mittleren Kohlendioxidausstoß wird ein Wert von 0,55 kg pro erzeugter Kilowattstunde elektrischer Energie für den Kraftwerkspark in Deutschland zu Grunde gelegt. Bei KWK-Anlagen wird angenommen, dass bei der Verbrennung von Erdgas 0,20 kg Kohlendioxid pro Kilowattstunde eingesetzter Energie entsteht. Wird die Brennstoffzelle mit Wasserstoff betrieben, entstehen direkt in den BZ-Systemen keine CO₂-Emissionen. Da Wasserstoff nicht in ungebundener Form zur Verfügung steht, muss dieser erst erzeugt werden. Je nach verwendetem Primärenergieträger entsteht eine bestimmte Menge CO₂. Für den Fall, dass die Wasserstoffherzeugung ausschließlich mit erneuerbaren Energien erfolgt, sind die CO₂-Emissionen gering. Wird der Wasserstoff in Großanlagen aus Erdgas hergestellt, dann entstehen bei der Wasserstoffherzeugung und anschließender Verbrennung bezogen auf eine Kilowattstunde Energie höhere Emissionen als bei der direkten Verbrennung von Erdgas. In dieser Arbeit werden nur BHKW-Systeme betrachtet, die mit Erdgas versorgt werden können.

Im Folgenden werden die verschiedenen Systeme für die Wärme- und Stromversorgung von Gebäuden untersucht und anschließend bezüglich Kohlendioxidemissionen und Kosten verglichen. Dabei unterscheidet sich der elektrische und thermische Energiebedarf je nach Lastprofil des zu versorgenden Gebäudes (Tabelle 7.2), jedoch nicht von der untersuchten Heizalternative.

8.2 Konventionelle Wärme- und Stromversorgung

Die konventionelle Wärmeversorgung erfolgt in den meisten Fällen durch einen Öl- oder Gasbrenner. Die Lebensdauer einer Zentralheizungsanlage beträgt meist zwischen 15 und 20 Jahren. Für die verschiedenen Brennwertkessel wird ein thermischer Nutzungsgrad von

96 % angenommen. In [ASU06] werden verschiedene Heizungssysteme bezüglich der Investitions- und Betriebskosten miteinander verglichen. Ausgehend davon und den Angaben in [Eco07] sind die Berechnungsgrundlagen für das konventionelle Heizungssystem in Tabelle 8.3 zusammengefasst. Der Wärmespeicher bei der konventionellen Versorgung wird zwischen 200 und 500 Liter im Gegensatz zu 500 bis 1000 Liter bei den BHKW-Systemen. Je nach Leistung des Brennwertkessels ergeben sich unterschiedliche Investitions- und Wartungskosten. Eine jährliche Steigerung der Wartung von 3 % wird in den Berechnungen angenommen.

Tabelle 8.3: Randbedingungen der konventionellen Wärme und Stromversorgung

	Lastprofil I	Lastprofil II	Lastprofil III
Leistung der Brennwertkessels	15 kW	25 kW	40 kW
Investition Brennwertkessel	3.500 €	5.000 €	6.000 €
Installation der gesamten Anlage	6.000 €	7.000 €	8.000€
Jährliche Wartungskosten	150 €/pro Jahr	200 €/pro Jahr	250 €/pro Jahr
Größe Wärmespeicher	200 Liter	300 Liter	500 Liter

Mit den angegebenen Werten ergeben sich die in Tabelle 8.4 dargestellten Kosten des konventionellen Heizsystems für einen Zeitraum von 18 Jahren bezogen auf den Investitionszeitpunkt. Mit steigendem Energiebedarf erhöhen sich neben den Kosten auch die CO₂-Emissionen.

Tabelle 8.4: Konventionelle Wärme- und Stromversorgung

Szenario	Kosten [€]	Emittiertes CO₂ [t/a]
Lastprofil I	36.801	5,16
Lastprofil II	56.888	8,56
Lastprofil III	118.686	20,42

8.3 Brennstoffzellensystem mit Zusatzbrenner

Die Brennstoffzellensysteme sind aus Kostengründen nicht auf die maximale Wärmelast ausgelegt. Um die Versorgungssicherheit der Gebäude zu gewährleisten, wird bei allen BHKW-Systemen ein zusätzliches Heizsystem installiert. Für dieses werden die gleichen Annahmen für die Investitionskosten getroffen wie bei der konventionellen Versorgung. Zusätzlich wird der Wärmespeicher vergrößert, um Lastspitzen auszugleichen und das

Brennstoffzellensystem besser ausnutzen zu können. Diese Mehrkosten für den Wärmespeicher werden mit 1.000 € veranschlagt.

Zur Zeit sind die Kosten für die Brennstoffzellensysteme sehr hoch, da diese noch Einzelanfertigungen sind. Die Kosten, die bei einer Serienfertigung erreicht werden könnten, sind für die drei untersuchten Leistungsklassen der Brennstoffzellen-BHKWs in Tabelle 8.5 dargestellt. Um den Materialkosten des Stacks und weiterer Komponenten Rechnung zu tragen, wird angenommen, dass mit steigender Leistung die Kosten der BZ-Systeme zunehmen. Zusätzlich entstehen für das BZ-System Wartungskosten. Aufgrund der heute noch geringen Lebensdauer der Stacks und der im Betrieb auftretenden Degradation ist ein Stacktausch nach 6 und 12 Jahren vorgesehen.

Tabelle 8.5: Randbedingungen der Brennstoffzellen-BHKWs

	System 1 kW	System 2 kW	System 5 kW
Maximale Stackleistung	1 kW _{el}	2 kW _{el}	5 kW _{el}
Investition BZ-Anlage	7.000 €	9.000 €	15.000 €
Jährliche Wartungskosten des BZ-Systems	150 €	150 €	150 €
Mehrkosten Wärmespeicher	1.000 €	1.000 €	1.000 €
Kosten Stacktausch nach 6 Jahren	2.000 €	3.500 €	8.000 €
Kosten Stacktausch nach 12 Jahren	1.500 €	2.500 €	5.500 €

Die Ergebnisse der BHKW-Systeme mit den unterschiedlichen Leistungsklassen sind in Kapitel 8.6 zusammengefasst.

8.4 Motor-BHKW im Erdgasbetrieb

Die Brennstoffzellen-BHKWs stehen in Konkurrenz zu Motor-BHKWs, die bereits serienmäßig zu erwerben sind. Die Berechnungen der pro Jahr erzeugten Wärme und Strommengen werden mit Matlab/Simulink durchgeführt. Dabei wird angenommen, dass der elektrische Wirkungsgrad des Motor-BHKWs maximal 26 % beträgt. Im kleinen Leistungsbereich ist der Wirkungsgrad geringer, so dass ein Betrieb des Motor-BHKWs zwischen 50 % und 100 % der Nennleistung gewählt wird. Ist die Wärmeanforderung und Stromanforderung geringer, so wird das Motor-BHKW komplett abgeschaltet. Aufgrund des geringeren elektrischen Wirkungsgrades im Vergleich zu BZ-BHKW erzeugt das Motor-BHKW mehr Wärme pro kWh elektrischer Energie. Von der eingesetzten Energie werden 64 % in Form von Wärme für die Versorgung des Gebäudes verwendet. Zur Erhöhung der Versorgungssicherheit und Abdeckung der Lastspitzen, wird auch hier zusätzlich ein konventionelles Heizsystem mit den in Tabelle 8.3 angegeben Leistungen und Kosten berücksichtigt.

Die Investitions- und Betriebskosten des Motor-BHKWs sind kleiner als die des vergleichbaren BZ-Systems (Tabelle 8.6). Bei dem Motor-BHKW werden nach sechs und zwölf Jahren Kosten für die Generalüberholung von jeweils 1.000 € veranschlagt.

Tabelle 8.6: Kosten Motor-BHKW

	System 5 kW
Nennleistung elektrisch	5 kW _{el}
Investition Motor-BHKW	14.000 €
Jährliche Wartungskosten des Motor-BHKWs	150 €
Mehrkosten Wärmespeicher	1.000 €
Generalüberholung nach 6 Jahren	1.000 €
Generalüberholung nach 12 Jahren	1.000 €

8.5 BHKW mit elektrischer Nachheizung

Zur Senkung der Investitionskosten der BHKW-Systeme kann anstelle des zusätzlichen Gasheizgerätes eine elektrische Heizspirale eingesetzt werden. Diese hat den Vorteil, dass die Investitionskosten im Vergleich zu konventionellen Gas- oder Ölkesseln sehr niedrig sind (Tabelle 8.7). Nachteilig ist, dass die Bezugskosten pro kWh für Strom höher sind als die für Erdgas und somit höhere Energiekosten und CO₂-Emissionen entstehen.

Tabelle 8.7: Kosten der Heizspirale

	Lastprofil 1	Lastprofil 2	Lastprofil 3
Gesamtleistung der Heizspiralen	15 kW	25 kW	40 kW
Gesamtkosten der Heizspiralen	500 €	700 €	1000 €
Investition + Installation der gesamten Anlage	3000 €	4.000 €	5.000 €
Wartungskosten	50 €/pro Jahr	50 €/pro Jahr	50 €/pro Jahr

8.6 Vergleich der Ergebnisse

Zur leichteren Vergleichbarkeit werden die Ergebnisse der verschiedenen Systeme tabellarisch aufgeführt und in Form von Balkendiagrammen dargestellt. In diesen Diagrammen sind die Ergebnisse in Prozent bezogen auf die konventionelle Versorgung des Gebäudes mit Strom und Wärme angegeben. Da in den untersuchten Varianten jeweils Erdgas für die Versorgung der verschiedenen Systeme eingesetzt wird, sind die CO₂-Emissionen direkt proportional zur eingesetzten Energie. Aus diesem Grund sind in allen Diagrammen und Tabellen nur die CO₂-Emissionen aufgeführt.

Zusätzlich wird elektrische Energie ins öffentliche Netz eingespeist, die bei der Energie- und CO₂-Bilanz berücksichtigt wird. Es wird angenommen, dass pro eingespeister kWh elektrischer Energie genau die Menge an CO₂ vermieden wird, die bei der konv. Stromerzeugung im Mittel (0,550 kg/kWh) entsteht.

8.6.1 BHKWs mit Zusatzbrenner

Die Ergebnisse für das Lastprofil I sind in Tabelle 8.8 und in Bild 8.1 dargestellt. Unter den bereits genannten Bedingungen ergeben sich für einen Zeitraum von 18 Jahren Kosten für das konventionelle System von 36.801 €. Wird bei diesem Lastprofil ein BZ-BHKW mit Zusatzbrenner eingesetzt, so steigen die Kosten mit zunehmender Nennleistung der Brennstoffzelle an. Bei einem 5 kW System betragen diese 65.361 €, was Mehrkosten von 78 % bedeutet. Bei dem Motor-BHKW sind die Kosten ebenfalls gegenüber der konventionellen Versorgung erheblich höher, jedoch geringer als die der BZ-Systeme. Der Vergleich in Bild 8.1 zeigt, dass sich mit zunehmender BZ-Leistung die CO₂-Bilanz verbessert.

Bei Versorgung von Lastprofil I wird das Motor-BHKW oft abgeschaltet, da dieses bei kleiner Leistung einen schlechten Wirkungsgrad besitzt und daher erst ab halber Nennleistung betrieben wird. Daraus folgt, dass mehr elektrische Energie aus dem öffentlichen Netz bezogen wird und durch den geringeren elektrischen Wirkungsgrad weniger eingespeist werden kann. Diese beiden Sachverhalte führen dazu, dass die CO₂-Emissionen gegenüber dem Brennstoffzellensystem gleicher Leistung ansteigen.

Tabelle 8.8: Ergebnisse Lastgang I

Szenario	Kosten [€]	CO ₂ -Bilanz [t/a]	CO ₂ -Reduktion gegenüber konv. Versorgung [t/a]	Elektrische Energie [kWh/a]	
				eingespeist	bezogen
Konv. Versorgung	36.801	5,16	--	0	2.986
BZ-BHKW (1 kW)	50.693	4,64	0,52	2.642	313
BZ-BHKW (2 kW)	54.532	3,43	1,73	6.892	104
BZ-BHKW (5 kW)	65.361	2,02	3,14	11.470	306
Motor-BHKW (5 kW)	57.749	4,87	0,29	2.950	1.624

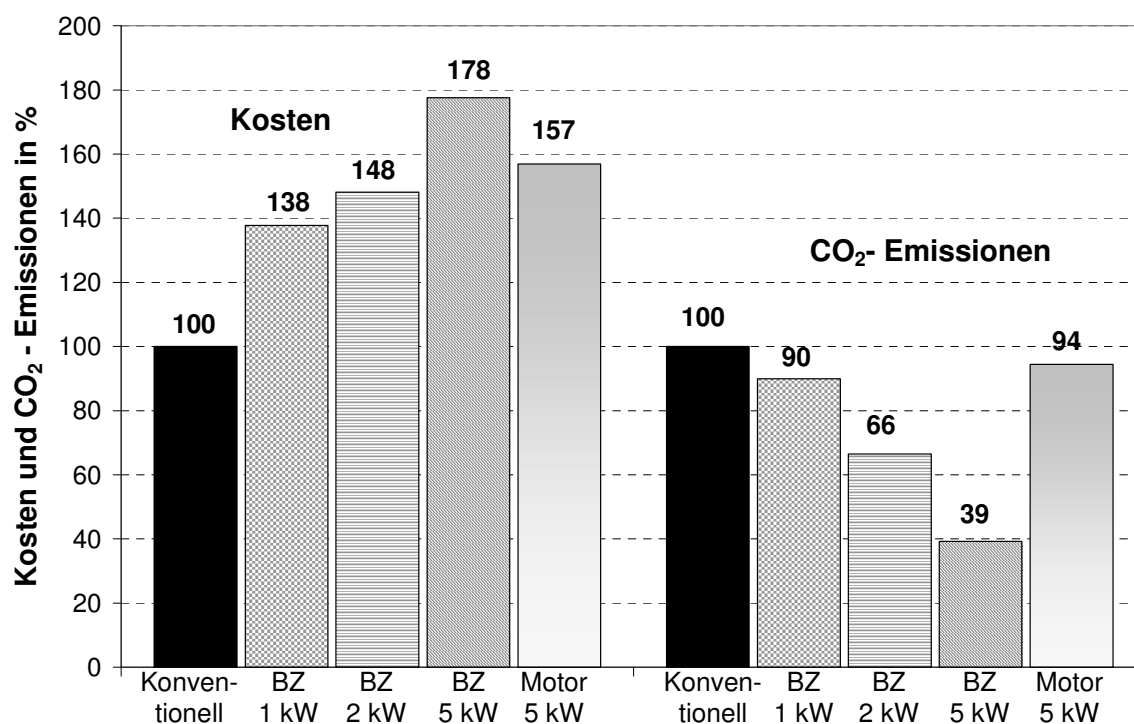


Bild 8.1: Vergleich der Kosten und CO₂-Emissionen für Lastgang I

Bei höherer Lastanforderung (Lastprofil II: 2-facher Strom, 1,5-fache Wärme) steigen die Kosten und die CO₂-Emissionen (Tabelle 8.9) bei allen Systemen gegenüber Lastprofil I an. Der Vergleich in Bild 8.2 zeigt, dass die prozentuale Zunahme der Kosten bei höherem Strom und Wärmebedarf geringer ist als bei Lastanforderung I. Die CO₂-Reduktion mit BZ-BHKW ist absolut gesehen bei dem Lastgang II höher. Vergleicht man jedoch die Reduktion in Prozent, so fällt diese geringer aus als bei dem Lastgang I. Anders sind die Ergebnisse bei dem Motor-BHKW, da dieses bei dem Lastprofil II seltener komplett abgeschaltet wird. Daher sind sowohl die absoluten Werte der CO₂-Reduktion größer als auch die relative Einsparung.

Tabelle 8.9: Ergebnisse Lastgang II

Szenario	Kosten [€]	CO ₂ -Bilanz [t/a]	CO ₂ -Reduktion gegenüber konv. Versorgung [t/a]	Elektrische Energie [kWh/a]	
				eingespeist	bezogen
Konv. Versorgung	56.888	8,56	--	0	5.972
BZ-BHKW (1 kW)	67.081	7,97	0,59	1.125	1.362
BZ-BHKW (2 kW)	70.572	6,62	1,94	5.602	851
BZ-BHKW (5 kW)	80.896	4,56	4,00	12.060	735
Motor-BHKW (5 kW)	74.101	7,11	1,45	4.546	2.509

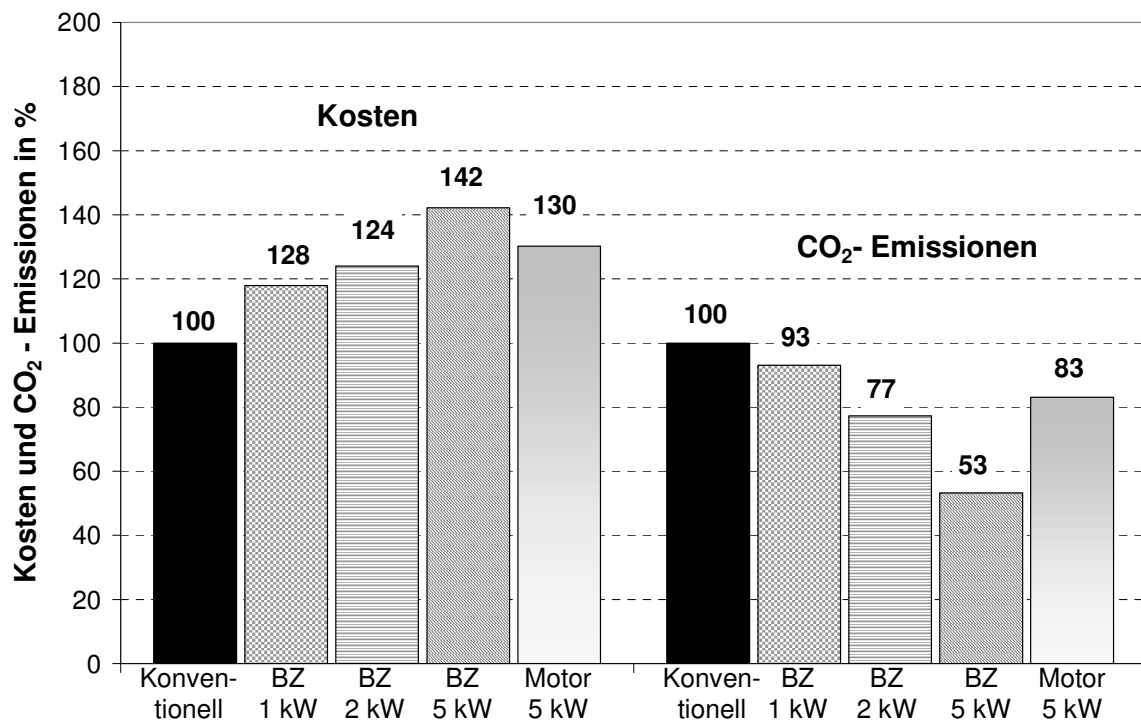


Bild 8.2: Vergleich der Kosten und CO₂-Emissionen für Lastgang II

Bei dem Lastprofil III (6-facher Strom, 3-fache Wärme) unterscheiden sich die absoluten Kosten nur noch wenig (Tabelle 8.10). Dies liegt größtenteils daran, dass hier die Energiekosten über den betrachteten Zeitraum von 18 Jahren einen bedeutenden Anteil haben und die Investitionskosten der verschiedenen Systeme prozentual kleiner sind. Die CO₂-Reduktion steigt bei diesem Lastprofil noch geringfügig gegenüber der aus Lastprofil II an. Der prozentuale Vergleich in Bild 8.3 zeigt, dass sich diese nur noch geringfügig in den Kosten und CO₂-Emissionen unterscheiden. Mit dem 5 kW Brennstoffzellen oder Motor-BHKWs kann immer noch eine Reduktion der CO₂-Emissionen um 24 % bzw. 16 % erreicht werden, bei vergleichsweise geringen Mehrkosten von 4 % bzw. 3 %.

Tabelle 8.10: Ergebnisse Lastgang III

Szenario	Kosten [€]	CO ₂ -Bilanz [t/a]	CO ₂ -Reduktion gegenüber konv. Versorgung [t/a]	Elektrische Energie [kWh/a]	
				eingespeist	bezogen
Konv. Versorgung	118.686	20,42	--	0	17.916
BZ-BHKW (1 kW)	126.543	19,73	0,69	2	11.772
BZ-BHKW (2 kW)	116.829	18,21	2,21	792	6.974
BZ-BHKW (5 kW)	123.860	15,45	4,97	7.209	3.989
Motor-BHKW (5 kW)	122.356	17,17	3,25	2.851	6.403

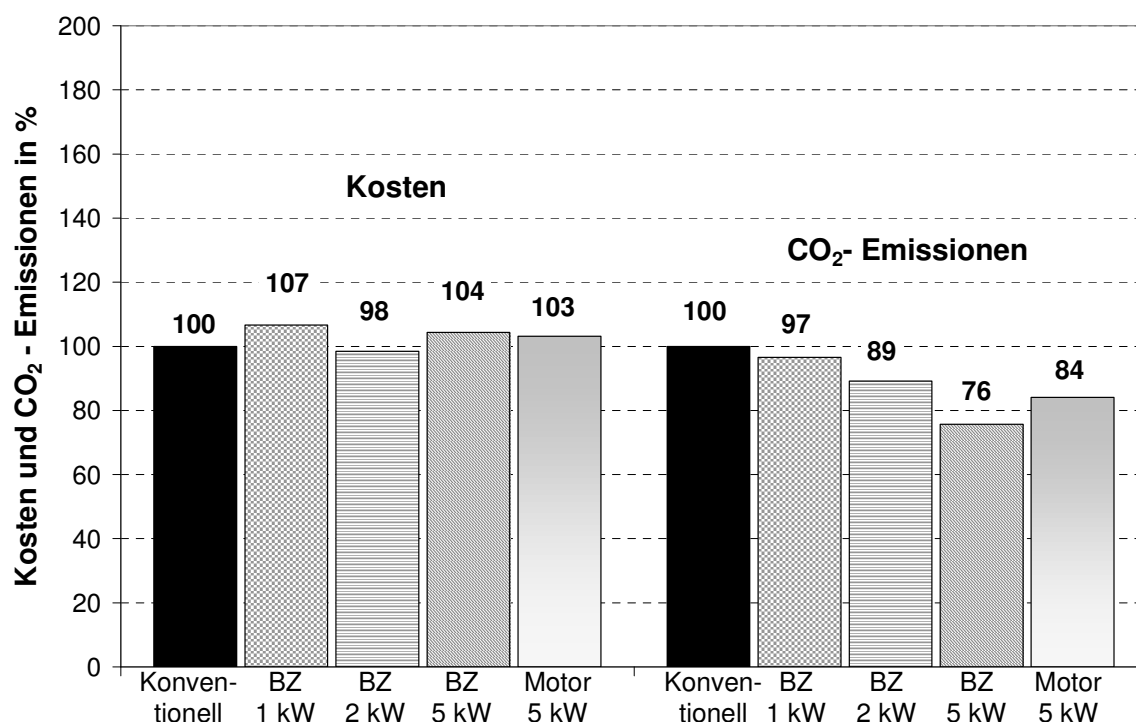


Bild 8.3: Vergleich der Kosten und CO₂-Emissionen für Lastgang III

Zusammenfassend ergibt sich für die hier dargestellten Ergebnisse, dass die Gesamtkosten der KWK-Systeme in allen betrachteten Fällen ähnlich hoch oder höher sind als die der konventionellen Versorgung. Mit zunehmendem Wärme- und Strombedarf des zu versorgenden Gebäudes verringert sich Kostendifferenz bei allen dargestellten Systemen. Des Weiteren können mit allen BHKW-Systemen die CO₂-Emissionen reduziert werden. Je höher die Leistung des BHKW sowie der elektrische Wirkungsgrad und thermische Nutzungsgrad, umso größer ist die Reduktion an CO₂-Emissionen. Für eine stärkere Reduktion wäre bei dem Lastprofil III eine größere elektrische und thermische Leistung des BHKW notwendig, was allerdings zu höheren Investitionskosten führt und die Wirtschaftlichkeit der Systeme verschlechtert.

8.6.2 BHKWs mit elektrischer Nachheizung

Die Berechnungen der verschiedenen BZ- und Motor-BHKWs mit elektrischer Heizspirale anstelle des Zusatzbrenners werden für alle drei Lastprofile durchgeführt und die Ergebnisse beispielhaft am Lastprofil I erläutert. Zusätzlich sind Kostenvergleiche und CO₂-Emissionen der Lastprofile II und III in Bild 8.5 und Bild 8.6 sowie Tabelle 8.12 und Tabelle 8.13 dargestellt.

Der Vergleich in Bild 8.4 zeigt, dass die niedrigeren Investitionskosten der elektrischen Heizspirale nicht genügen, um geringere Kosten als bei der konventionellen Versorgung zu erreichen. Vergleicht man die Systeme mit Heizspirale und die mit Zusatzbrenner so sind die Kosten des BZ-BHKW mit einer Leistung von 1kW_{el} mit elektrischer Heizspirale höher (Tabelle 8.8 und Tabelle 8.11). Der Grund hierfür liegt an den Kosten für den Bezug elektrischer Energie. Bei besserer Bedarfsanpassung der BZ-Systeme von 2kW_{el} und 5kW_{el} sowie dem Motor-BHKW ergeben sich geringere Kosten für den betrachteten Zeitraum, was durch den geringeren Bezug von elektrischer Energie zu erklären ist. Bei dem Lastprofil II und III sind die Kosten mit Heizspirale höher als die mit Zusatzbrenner. Wird anstelle der Brennstoffzelle das Motor-BHKW eingesetzt, so kann dies für alle drei Lastprofile finanziell nicht mit der konventionellen Versorgung konkurrieren.

Tabelle 8.11: Ergebnisse Lastprofil I mit elektrischer Heizspirale

Szenario	Kosten [€]	CO ₂ -Bilanz [t/a]	CO ₂ -Reduktion gegenüber konv. Versorgung [t/a]	Elektr. Energie [kWh/a]	
				eingespeist	bezogen
Konv. Versorgung	36.801	5,16	--	0	2.986
BZ BHKW (1kW)	56.924	7,35	-2,19	2.454	8.051
BZ BHKW (2kW)	50.203	4,18	0,98	6.756	2.167
BZ BHKW (5kW)	59.946	2,59	2,57	11.262	1.777
Motor BHKW (5kW)	51.477	5,05	0,11	3.197	1.555

Der Vergleich in Bild 8.4 zeigt, dass bei zu kleiner Leistung der BHKW mit elektrischer Heizspirale die CO₂-Emissionen für das BZ-System mit 1 kW_{el} höher sind als bei der konventionellen Energieversorgung. Bei BZ-Systemen mit höherer Leistung kann bis zu 50 % CO₂ bei dem 5 kW BZ-System eingespart werden. Aufgrund des schlechteren elektrischen Wirkungsgrades und des eingeschränkten Betriebsbereiches (50 bis 100 % Nennlast) des Motor-BHKWs betragen die zu erreichenden Einsparungen nur 2 %.

Auch hier gilt: Je größer die BZ-Leistung ist, desto höher ist die zu erreichende CO₂-Reduktion. Bei optimaler Anpassung des BZ-Systems an den Strom- und Wärmebedarf sind die Kosten geringer im Vergleich zu den Systemen mit Zusatzbrenner. Nachteilig sind die höheren CO₂-Emissionen mit Heizspirale. Insgesamt sind die Kosten der BHKW-Systeme mit Heizspirale höher als bei der konventionellen Versorgung unter den betrachteten Randbedingungen, so dass diese Systemvariante zu keinem finanziellen Vorteil führt.

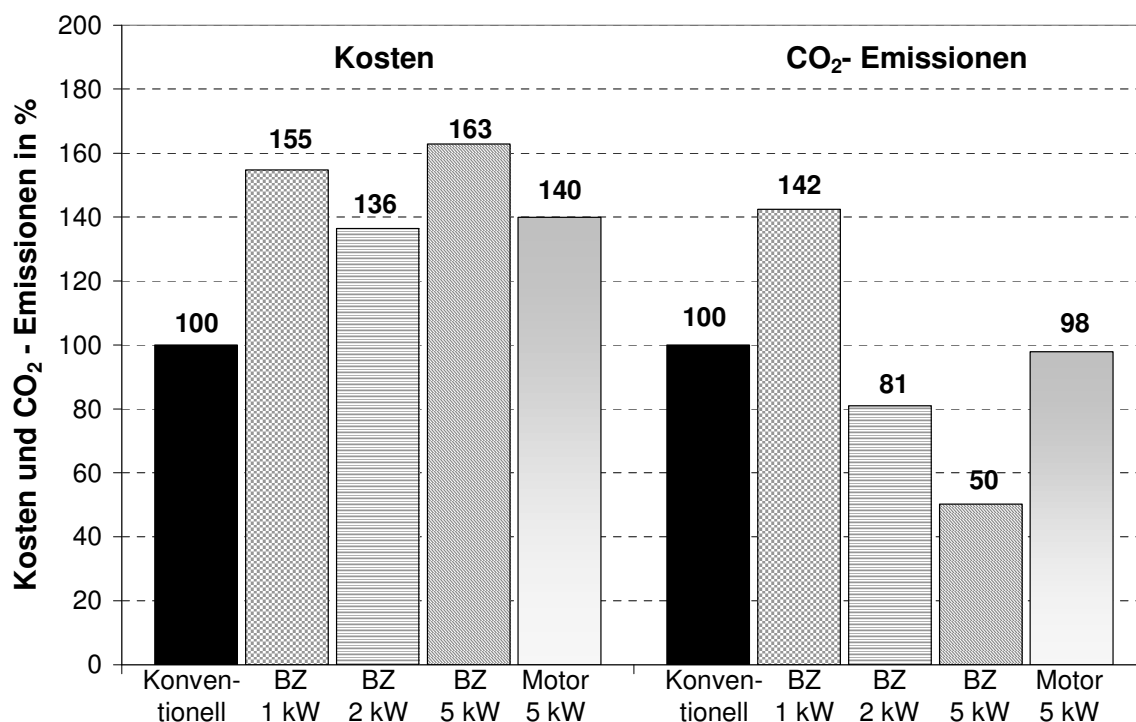
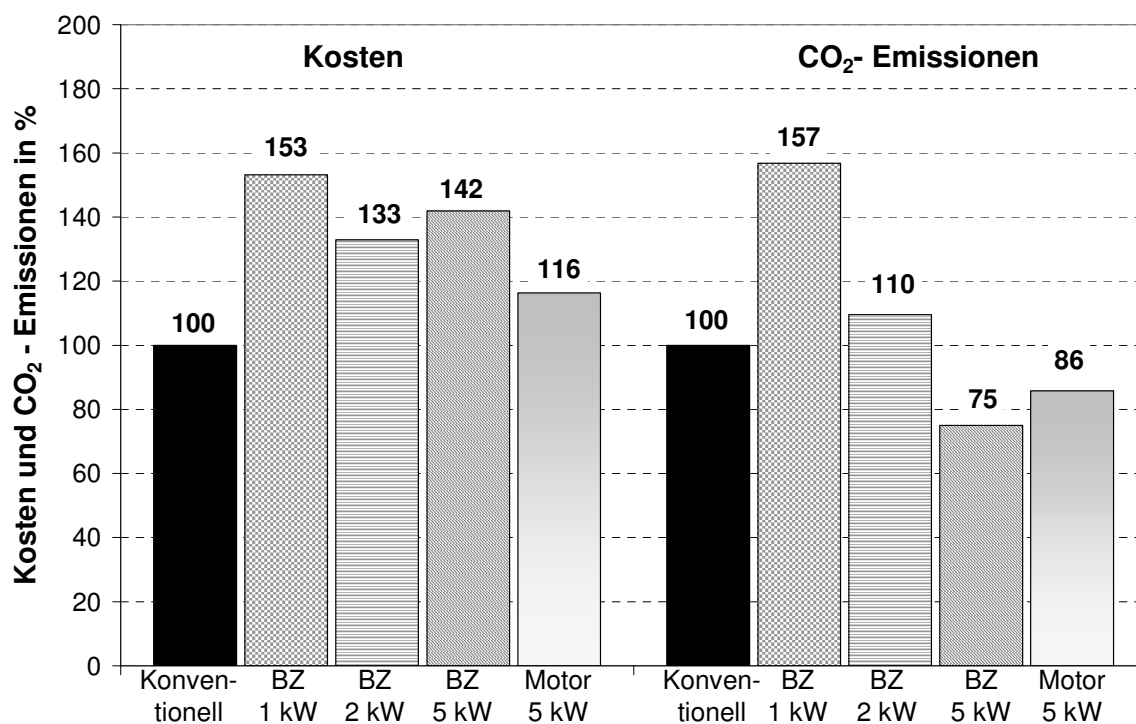


Bild 8.4: Kosten- und CO₂-Vergleich für Lastprofil I mit elektrischer Heizspirale

Tabelle 8.12: Ergebnisse mit elektrischer Heizspirale Lastprofil II

Szenario	Kosten [€]	CO ₂ -Bilanz [t/a]	CO ₂ -Reduktion gegenüber konv. Versorgung [t/a]	Elektr. Energie [kWh/a]	
				eingespeist	bezogen
Konv. Versorgung	56.888	8,56	--	0	5.972
BZ-BHKW (1 kW)	87.129	13,42	-4,86	1.043	17.243
BZ-BHKW (2 kW)	75.602	9,38	-0,82	5.305	8.744
BZ-BHKW (5 kW)	80.744	6,42	2,14	11.596	5.707
Motor-BHKW (5 kW)	66.177	7,34	1,22	4.925	2.352

**Bild 8.5:** Kosten- und CO₂-Vergleich für Lastprofil II mit elektrischer Heizspirale

Szenario	Kosten [€]	CO ₂ -Bilanz [t/a]	CO ₂ -Reduktion gegenüber konv. Versorgung [t/a]	Elektr. Energie [kWh/a]	
				eingespeist	bezogen
Konv. Versorgung	118.686	20,42	--	0	17.916
BZ-BHKW (1 kW)	190.150	33,42	-13,00	2	52.042
BZ-BHKW (2 kW)	170.501	29,06	-8,64	722	38.746
BZ-BHKW (5 kW)	165.381	24,53	-4,11	5.902	29.603
Motor-BHKW (5 kW)	134.787	21,48	-1,06	2.575	17.096

Tabelle 8.13: Ergebnisse mit elektrischer Heizspirale Lastprofil III

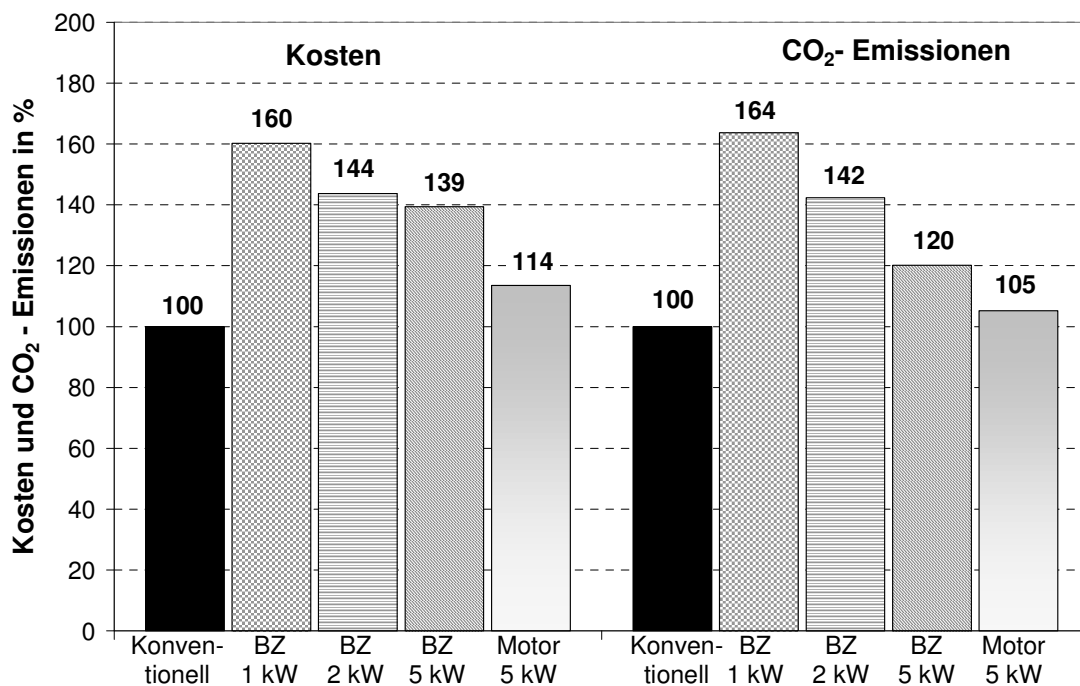


Bild 8.6: Kosten- und CO₂-Vergleich für Lastprofil III mit elektrischer Heizspirale

8.7 Einflussfaktoren

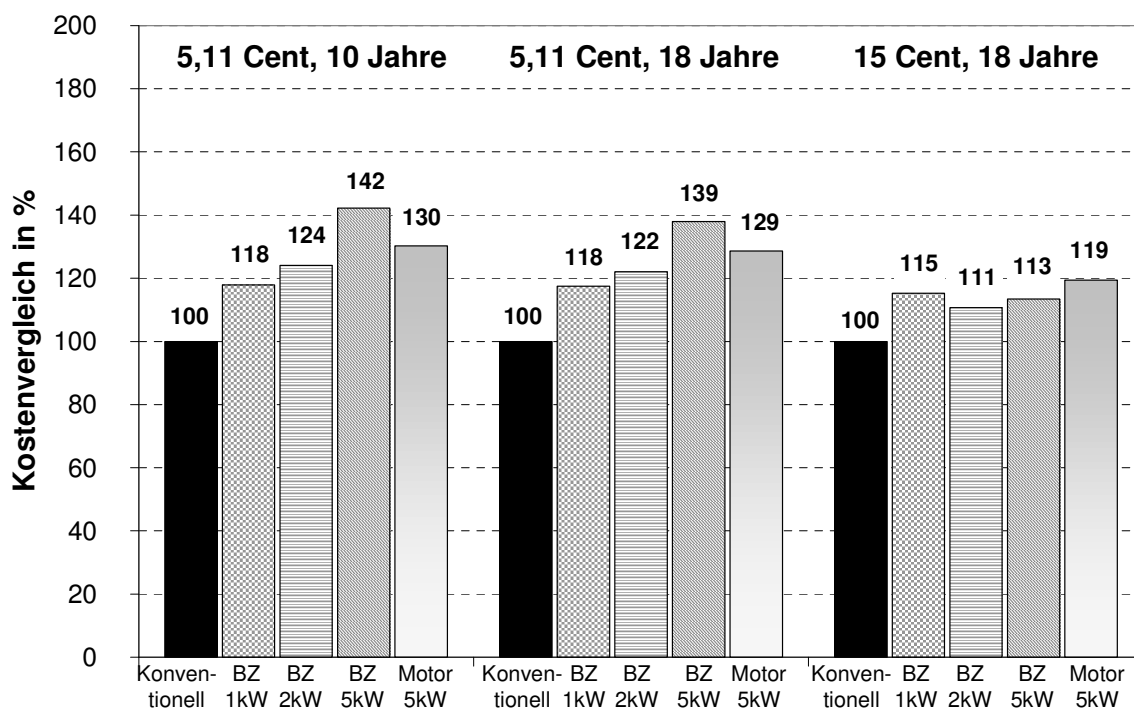
Ziel der KWK-Systeme soll eine merkliche Reduzierung der CO₂-Emissionen gegenüber der konventionellen Versorgung bei geringen Kosten sein. Daher werden im Folgenden Systeme mit Zusatzbrenner bezüglich KWK-Bonus, Investitionskosten und Energiekosten näher betrachtet.

8.7.1 Einspeisevergütung

Der Einfluss der Einspeisevergütung ist beispielhaft für Lastprofil II in Tabelle 8.14 dargestellt. Der KWK-Bonus wird voraussichtlich nur die ersten 10 Betriebsjahre gezahlt und entfällt danach. Bei Zahlung dieses Bonus über die komplette Laufzeit des BHKW von 18 Jahren verringern sich die Kosten gegenüber dem Standardszenario nur geringfügig. Erst bei Erhöhung des KWK- Zuschlags von 5,11 Cent auf 10,0 Cent für 10 Jahre bzw. 15,0 Cent für 18 Jahre verringern sich die Kosten erheblich. Dennoch besitzt das konventionelle System Kostenvorteile gegenüber den BHKW-Systemen, die sich bei höherem KWK-Bonus verringern, wie Bild 8.7 zeigt.

Tabelle 8.14: Änderung der Einspeisevergütung bei Lastprofil II

Szenario	KWK Bonus 5,11 Cent begrenzt für 10 Jahre	KWK Bonus für 18 Jahre	KWK Bonus 10,0 Cent begrenzt für 10 Jahre	KWK Bonus 15,0 Cent für 18 Jahre
Konv. Versorgung	56.888 €	56.888 €	56.888 €	56.888 €
BZ-BHKW (1 kW)	67.081 €	66.852 €	66.656 €	65.552 €
BZ-BHKW (2 kW)	70.572 €	69.436 €	68.457 €	62.959 €
BZ-BHKW (5 kW)	80.896 €	78.451 €	76.342 €	64.508 €
Motor-BHKW (5 kW)	74.101 €	73.182 €	72.387 €	67.926 €

**Bild 8.7:** Vergleich der Einspeisevergütung bei Lastprofil II

Die Ergebnisse für das Lastprofil I sind denen von Lastprofil II ähnlich, da auch hier relativ viel elektrische Energie ins Netz eingespeist wird. Aufgrund der größeren Kostendifferenz von konventioneller Versorgung zu den BHKW-Systemen entstehen auch bei Erhöhung des KWK-Bonus keine Kostenvorteile gegenüber dem konventionellen System. Bei dem Lastprofil III wirkt sich die höhere Einspeisevergütung nicht so stark aus, da hier wesentlich weniger elektrische Energie ins öffentliche Netz eingespeist wird siehe Tabelle 8.15.

Tabelle 8.15: Variation der Einspeisevergütung für Lastprofil III

Szenario	KWK Bonus 5,11 Cent begrenzt für 10 Jahre	KWK Bonus für 18 Jahre	KWK Bonus 10,0 Cent begrenzt für 10 Jahre	KWK Bonus 15,0 Cent für 18 Jahre
Konv. Versorgung	118.686 €	118.686 €	118.686 €	118.686 €
BZ-BHKW (1 kW)	126.543 €	126.543 €	126.542 €	126.541 €
BZ-BHKW (2 kW)	116.829 €	116.668 €	116.529 €	115.752 €
BZ-BHKW (5 kW)	123.860 €	122.401 €	121.138 €	114.064 €
Motor-BHKW (5 kW)	122.356 €	121.780 €	121.280 €	118.483 €

8.7.2 Systemkosten

Die Kosten der BHKW-Systeme sind von den zusätzlichen Investitionen abhängig. Bei einer angenommenen Reduktion der Investitionskosten für die verschiedenen BHKW-Systeme von 30 % ergeben sich die in Tabelle 8.16 dargestellten Gesamtkosten über den Betrachtungszeitraum von 18 Jahren. Diese Kosten sind für Lastprofil I und II für alle Systeme höher als die der konventionellen Versorgung. Erst bei hoher Auslastung des BHKWs und der angenommenen hohen Lebensdauer ergeben sich geringe Kostenvorteile des 2 kW BZ-Systems und des Motor-BHKWs gegenüber der konventionellen Versorgung. Bei allen anderen Systemen sind die zu erwartenden Kosten während der Betriebsdauer höher.

Tabelle 8.16: Verringerung der Investitionskosten um 30 %

Szenario	Lastprofil I	Lastprofil II	Lastprofil III
Konv. Versorgung	36.801 €	56.888 €	118.686 €
BZ-BHKW (1 kW)	48.293 €	64.681 €	124.143 €
BZ-BHKW (2 kW)	51.532 €	67.572 €	113.829 €
BZ-BHKW (5 kW)	60.561 €	76.096 €	119.060 €
Motor-BHKW (5 kW)	53.248 €	69.604 €	117.857 €

8.7.3 Energiekosten

Im Folgenden wird der Einfluss steigender Energiekosten für die verschiedenen Heizsysteme untersucht. In den letzten Jahren sind die Kosten für Erdöl und Erdgas stärker angestiegen als für elektrische Energie. Daher werden auch Berechnungen durchgeführt, bei denen die Kosten für Erdgas stärker ansteigen als die für elektrische Energie (Tabelle 8.17 bis Tabelle 8.19). Bei einer angenommenen jährlichen Erhöhung der Kosten für Strom von 4 % und der für Erdgas von 6 % bzw. 8 % steigen die Kosten der BHKW-Systeme prozentual stärker an als bei der konventionellen Versorgung. Dieser Vergleich ist für das Lastprofil I und III in Bild 8.8 und Bild 8.9 dargestellt. Bei einer jährlichen Verteuerung von Strom und Erdgas im gleichen Maße, steigen die Kosten der Heizsysteme mit BHKW

geringer an als bei der konventionellen Versorgung. Das führt bei einer jährlichen Erhöhung der Kosten von 8 % dazu, dass bei dem Lastprofil III die BHKW-Systeme ab einer Leistung von 2 kW_{el} die Kosten geringer sind als bei der konventionellen Versorgung.

Tabelle 8.17: Kosten bei Steigerung der Energiekosten für Lastprofil I

Szenario	Steigerung Erdgas 4% Strom 4%	Steigerung Erdgas 6% Strom 4%	Steigerung Erdgas 8% Strom 4%	Steigerung Erdgas 6% Strom 6%	Steigerung Erdgas 8% Strom 8%
Konv. Versorgung	36.801 €	39.736 €	43.335 €	41.231 €	46.663 €
BZ-BHKW (1 kW)	50.693 €	55.636 €	61.698 €	55.417 €	61.212 €
BZ-BHKW (2 kW)	54.532 €	60.506 €	67.832 €	59.580 €	65.771 €
BZ-BHKW (5 kW)	65.361 €	72.164 €	80.509 €	70.691 €	77.229 €
Motor-BHKW (5 kW)	57.749 €	62.418 €	68.146 €	62.813 €	69.024 €

Tabelle 8.18: Kosten bei Steigerung der Energiekosten für Lastprofil II

Szenario	Steigerung Erdgas 4% Strom 4%	Steigerung Erdgas 6% Strom 4%	Steigerung Erdgas 8% Strom 4%	Steigerung Erdgas 6% Strom 6%	Steigerung Erdgas 8% Strom 8%
Konv. Versorgung	56.888 €	60.289 €	66.688 €	64.278 €	73.343 €
BZ-BHKW (1 kW)	67.081 €	73.618 €	81.637 €	74.141 €	82.800 €
BZ-BHKW (2 kW)	70.572 €	78.278 €	87.729 €	77.909 €	86.909 €
BZ-BHKW (5 kW)	80.896 €	89.890 €	100.943 €	88.558 €	97.955 €
Motor-BHKW (5 kW)	74.101 €	80.974 €	89.400 €	81.585 €	90.761 €

Tabelle 8.19: Kosten bei Steigerung der Energiekosten für Lastprofil III

Szenario	Steigerung Erdgas 4% Strom 4%	Steigerung Erdgas 6% Strom 4%	Steigerung Erdgas 8% Strom 4%	Steigerung Erdgas 6% Strom 6%	Steigerung Erdgas 8% Strom 8%
Konv. Versorgung	118.686 €	125.489 €	138.287 €	136.456 €	158.253 €
BZ-BHKW (1 kW)	126.543 €	137.602 €	151.167 €	143.494 €	164.286 €
BZ-BHKW (2 kW)	116.829 €	129.180 €	144.330 €	132.558 €	151.852 €
BZ-BHKW (5 kW)	123.860 €	138.230 €	155.856 €	139.204 €	158.025 €
Motor-BHKW (5 kW)	122.356 €	135.047 €	150.613 €	137.848 €	156.849 €

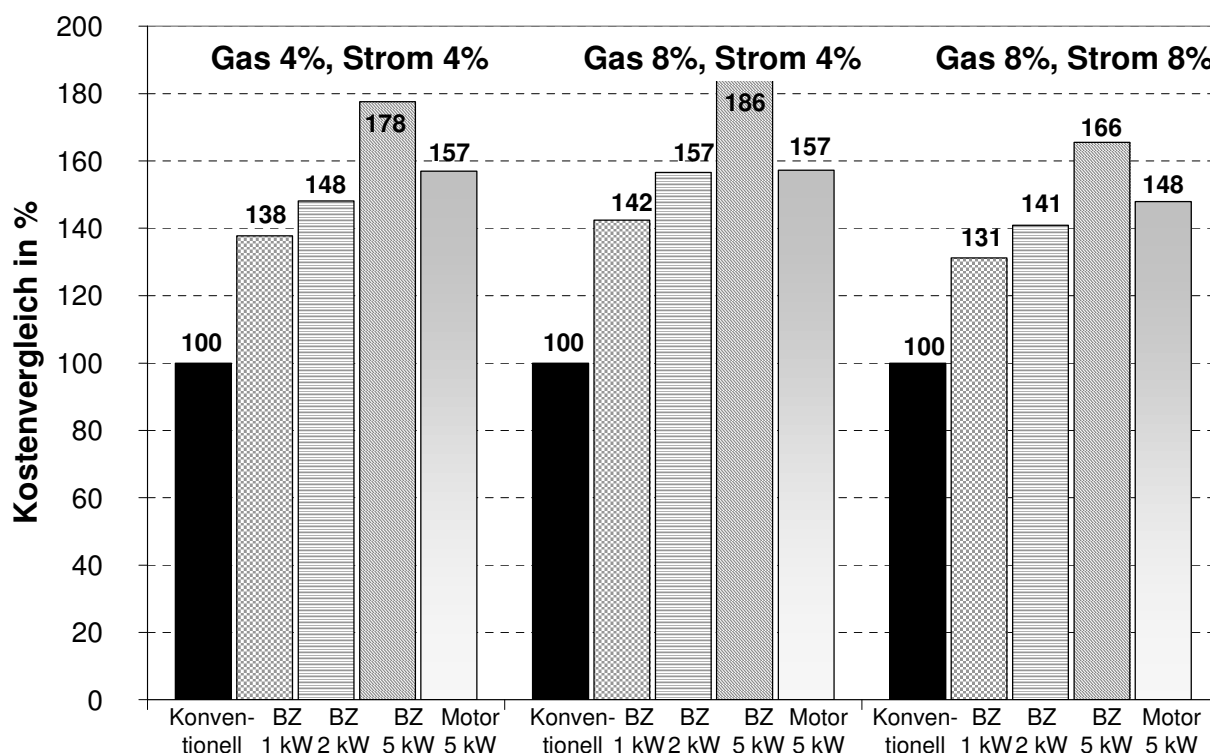


Bild 8.8: Vergleich der Kosten bei steigenden Gas- und Strompreisen für Lastprofil I

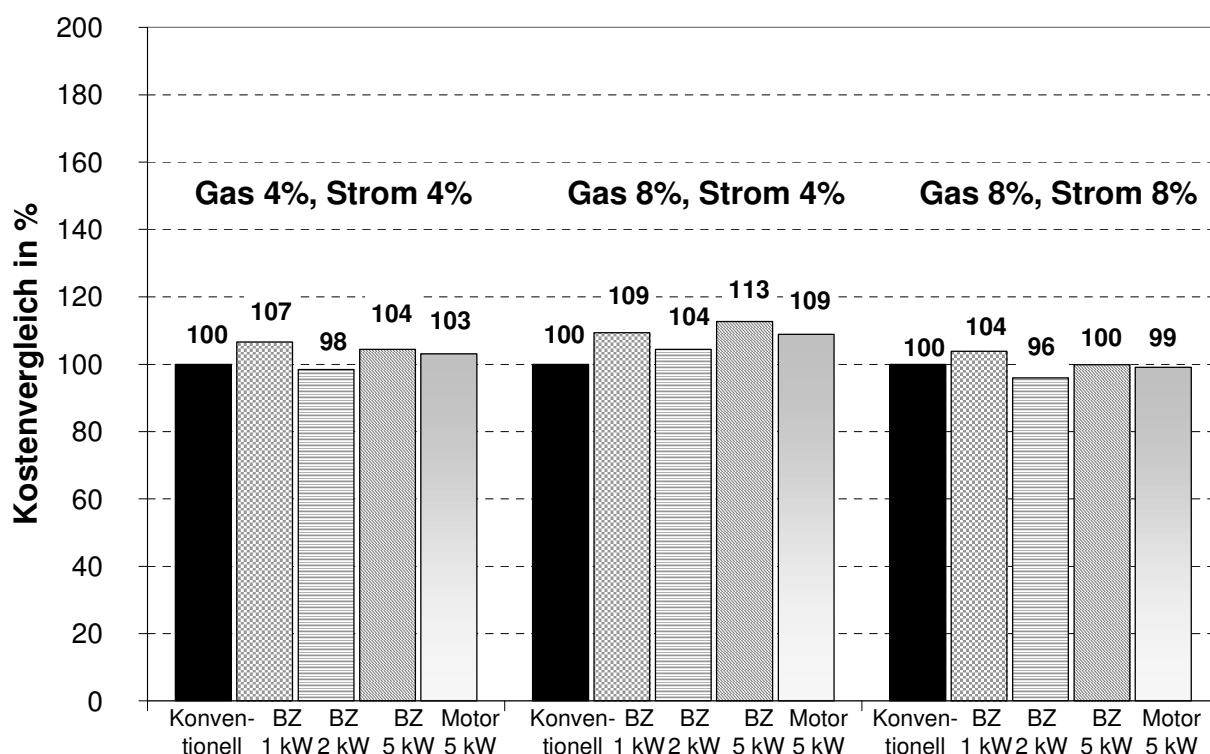


Bild 8.9: Vergleich der Kosten bei steigenden Gas- und Strompreisen für Lastprofil III

Zusammenfassend ergibt sich, dass Heizungssysteme mit BHKWs im Ein- oder Zweifamilienhaus bei allen untersuchten Varianten höhere Kosten verursachen als die konventionelle Versorgung. Bei Mehrfamilienhäusern sind die Systeme für die angenommenen Lastprofile ebenfalls meist teurer. Auch bei moderater Erhöhung der Einspeisevergütung

unter sonst gleichen Randbedingungen sind die Kosten der BHKW-Systeme bei dem Lastprofil I und II höher als die der konventionellen Systeme. Erhöhen sich die Preise für Erdgas stärker als der Strompreis, dann wirkt sich dies negativ auf die Wirtschaftlichkeit der BHKWs aus. Je stärker die Strompreise steigen, umso geringer wird die Kostendifferenz zu den konventionellen Systemen. Ab einer jährlichen Erhöhung der Energiekosten von 8 % sind die anfallenden Kosten für den betrachteten Zeitraum von 18 Jahren für das Lastprofil III geringer als die der konventionellen Versorgung für BHKW-Systeme größer 2kW_{el}. Allerdings können sich für größere BHKW-Systeme Kostenvorteile ergeben, wenn eine entsprechende Strom- und Wärmeanforderung vorhanden ist und der eingesetzte Brennstoff kostengünstig ist.

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über die mehrdimensionale dynamische Modellierung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFC) mit Hilfe von MATLAB-Simulink, das besonders gut geeignet ist, dynamische Vorgänge abzubilden. Die dreidimensionale Beschreibung der PEMFC ist zum Verständnis experimentell schwer zugänglicher, inhomogener Größen wie der Partialdrücke der Gase, der Stromdichte und der Wasserverteilung in der Membran von Einzelzellen bzw. Stacks erforderlich. Es wurde daher ein dreidimensionales Modell für Einzelzellen/Stacks entwickelt und mit experimentellen Daten verglichen, um das Betriebsverhalten der PEMFC unter den jeweiligen thermodynamisch festgelegten Bedingungen hinreichend genau in Echtzeit nachbilden zu können. Dabei wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf kritische Betriebsbedingungen gelegt. Zur Beschreibung kompletter Brennstoffzellen-Systeme erwiesen sich eindimensionale Modelle als ausreichend. Mit Hilfe letzterer wurde das Verhalten verschiedener Blockheizkraftwerke zur Strom- und Wärmeversorgung von Wohngebäuden im Leistungsbereich 1-5 kW untersucht und bezüglich der Energie- und Kohlendioxidbilanz sowie ihrer Wirtschaftlichkeit verglichen.

Die dynamischen Modelle berücksichtigen die verschiedenen Schichten der Brennstoffzelle, wie Gasverteiler, Gasdiffusionslage, Katalysatorschicht und Membran mit den jeweiligen physikalischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften. Temperatur, Druck, Durchfluss, Befeuchtung der zugeführten Gase sowie viele weitere Parameter, die das Betriebsverhalten des Stacks beeinflussen, können damit getrennt oder auch gleichzeitig zu variiert werden. Die Kontrolle der Modellaussagen erfolgte anhand ausführlicher Messreihen, die parallel am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung in Ulm durchgeführt wurden. Dabei wurden sämtliche Betriebsparameter der untersuchten Stacks, die mindestens sekundengenau aufgezeichnet wurden, dem Modell vorgegeben und die Güte der dynamischen Simulation anhand der Abweichung von Modell und Experiment überprüft.

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell bildet die wesentlichen Brennstoffzellenvorgänge in der Realität zeitlich und örtlich sehr gut ab und ermöglicht weiterhin eine detaillierte Analyse kritischer Betriebsbedingungen. Abhängig von den eingesetzten Membranen ergeben sich z. B. bei unzureichender Befeuchtung sehr unterschiedliche Stromdichteverteilungen in den Zellen, was zu lokaler Überbeanspruchung und Vorschädigung der Membran führt. Anhand des Modells und vergleichender Messungen wird gezeigt, dass sich eine Schädigung der Membran frühzeitig mit Hilfe von geringen Druckschwankungen ($p < 10 \text{ mbar}$) und den dadurch induzierten Zellspannungsschwankungen erkennen lässt. Bei weiterer Verfeinerung dieses Verfahrens ist es denkbar, schon deutlich vor einer

Membranschädigung Maßnahmen zu ergreifen, die einen störungsfreien Betrieb der PEMFC ermöglichen. Das Modell erlaubt auch die Analyse äußerst kritischer Betriebszustände, z.B. eines kurzfristigen Totalausfalls der Befeuchtung. Je nach verwendeter Membran erhöht sich dabei innerhalb weniger Sekunden der Membranwiderstand sehr stark und die Zellspannung fällt so weit ab, dass ein zuverlässiger Betrieb des Stacks nicht mehr gewährleistet ist. Zur Vermeidung derartiger Ereignisse sind folglich Regelstrecken einzuplanen, die in der o.a. Zeitspanne entweder den Betriebszustand stabilisieren oder eine Sicherheitsabschaltung vornehmen. Anhand des Modells lassen sich weiterhin die noch vorhandenen Potentiale der möglichen Leistungsdichte- bzw. Wirkungsgraderhöhung der PEMFC aufgrund der Optimierung von Gasdiffusionsschicht, Membran und Katalysator aufzeigen. Eine signifikante Leistungssteigerung ist nur zu erreichen, wenn die Membran- und Katalysatoreigenschaften gleichzeitig verbessert werden.

Der Einsatz von PEM-Brennstoffzellensystemen in der Kraftwärmekopplung wurde für den Leistungsbereich von 1-5 kW elektrischer Leistung anhand eindimensionaler Modelle untersucht. Dabei werden die wesentlichen Komponenten wie Brenngasaufbereitung, Befeuchtung, Gaszufuhr, Brennstoffzellenstack, Wärmespeicher, Pumpen, Zusatzbrenner, Wechselrichter und Zusatzaggregate berücksichtigt. Unter Zugrundelegung verschiedener Lastprofile und jahreszeitlicher Anforderungen zeigt sich, dass es sinnvoll ist, BZ-Systeme in einem definierten nahezu konstanten Lastbereich zu betreiben und Lastspitzen mit einem Zusatzbrenner abzufangen.

Weiterhin wurde gezeigt, dass es mit BZ-BHKWs möglich ist, den Energiebedarf und die Kohlendioxidemissionen gegenüber der konventionellen Versorgung (Stromerzeugung in Großkraftwerken, Öl-, Gasbrenner zur Wärmeversorgung) deutlich zu reduzieren. Unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit ergeben sich folgende gegenläufige Effekte. Zwar verbessert sich die Kohlendioxid- und Energiebilanz mit steigender Brennstoffzellenleistung, die Wirtschaftlichkeit der Systeme sinkt aber gleichzeitig. Mit der derzeitigen Einspeisevergütung für die Stromerzeugung aus KWK-Anlagen ergeben sich gegenüber der konventionellen Energieversorgung wesentlich höhere anfallende Kosten für die PEMFC-Systeme. Auch bei einer deutlichen Steigerung der Energiekosten sind sie noch nicht wirtschaftlich. Bei einer Erhöhung der Einspeisevergütung von jetzt ca. 10 Cent auf über 25 Cent, einer Steigerung der Lebensdauer auf 8 Jahre und Senkung der Investitionskosten auf weniger als 2.000 €/kW_{el} können PEM-Brennstoffzellensysteme wirtschaftlich betrieben werden.

10 Literaturverzeichnis

- Amp96 Amphlett J., Mann R., Peppley B., Roberge P., Rodrigues A.
A model predicting transient response of proton exchange membrane fuel cells
Journal of Power Sources, Volume 61, Pages 183-188, 1996
- ASU07 Arbeitsgemeinschaft für Sparsamen und Umweltfreundlichen Energieverbrauch E.V.
Ratgeber Wärmeversorgung mit Kostenvergleich Heizung 2007/2008
Neubau Grundsanierung
- Aud03 Audring D.
Elektrische Netzeinbindung dezentraler Brennstoffzellenanlagen
Dissertation TU-Darmstadt, Shaker Verlag 2003
- Bal05 Balzer, G.
Skript Grundlagen der Energietechnik (Teil: Energieversorgung S3.1)
TU Darmstadt, Institut für Elektrische Energiesysteme, 2005
- Bec06 Becker R.
Optimierung thermischer Systeme in dezentralen Energieversorgungsanlagen
Dissertation Universität Dortmund, 2006
- Ber92 Bernadi D., Verbrugge W.
A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell
Journal of the Electrochemical Society 1992, Vol. 139, No. 9, 2477-2491
- Büc01 Büchi F., Scherer G.
Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells
Journal of the Electrochemical Society 2001, Vol. 148 (3) A 183-188
- Cos01 Costamagna P.
Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells
Chemical Engineering Science 56, 2001; S. 323-332
- Dom00 Domschke W., Scholl A.
Grundlagen der Betriebswirtschaftslehre
Springer Verlag 2000
- Eco06 www.EcoTopTen.de

- Eik98 Eikerling M., Kharkats YuI., Kornyshev A.A., Volfkovich YuM.
Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes,
Journal of the Electrochemical Society 1998, Vol. 145 No. 8, 2684-2699.
- Fri02 Friede, W.; Raël, S.; Davat, B.
PEM fuel cell models for supply of an electric load
Electrimacs 2002, August 18-21, Renewable Energy
- Ful93 Fuller, F. T.; Newman, J.
Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells
Journal of the Electrochemical Society 1993, Vol. 140, S. 1218-1225
- Gen01 Genevey D.
Transient Model of Heat, Mass, and Charge Transfer as well as Electrochemistry in the Cathode Catalyst Layer of a PEMFC
Thesis on the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University 2001
- Got98 Gottesfeld S., Zawodzinski T.
Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 5, Polymer Electrolyte Fuel Cells
Wiley-VCH, Weinheim 1998
- Gra06a Graf C., Freidrich A., Vath A., Nicoloso N.
Dynamic Load and Temperature Behavior of a
Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3, ASME, S. 403 – 409, 2006
- Gra06b Graf C., Vath A., Nicoloso N.
Modelling of the Heat Transfer in a portable PEFC System within MATLAB-Simulink
Journal of Power Sources, Volume 155, Issue 1, Pages 52-59, 2006
- Gur98 Gurau V., Kakac S., Liu H.
Mathematical Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells
AES Vol. 38, Proc. of the ASME Advanced Energy Systems Division Vol. 38, 1998, 205-214
- Ham98 Hamann C. H., Vielstich W.
Elektrochemie
Wiley-VCH Verlag, 1998
- Hei03 Heinzl A., Roes J., Brandt H.
Aufbau von Systemen zur Erzeugung von Wärme und Strom mit Hilfe von Dampferzeugern und PEM-Brennstoffzellen in kleinen Leistungsbereichen
Bericht zum Projekt 85.65.69-T-117 der Landesinitiative NRW, 2003

- Hyu04 Hyunchul J., Hua M., Chao-Yang W.
A single-phase, non-isothermal model for PEM fuel cells
International Journal of Heat and Mass Transfer 48, S. 1303-1315, 2005
- Ise00 Ise M.
Polymer-Elektrolyt-Membranen: Untersuchungen zur Mikrostruktur und den
Transporteigenschaften von Protonen und Wasser
Dissertation am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 2000
- Jef95 Jeffrey A., Kolde, Bamdad Bahar
Advanced Composite Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes
Electrochemical Society Proceedings, Volume 95-23, S. 193-201, 1995
- Lem05 Lemes Z.
Modellbildung und Simulation des dynamischen Verhaltens einer Polymer-
Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
Dissertation TU-Darmstadt, 2005
- Lem06 Lemes Z., Vath A., Hartkopf T., Mäncher H.
Dynamic Fuel Cell Models and their Application in Hardware in the Loop
Simulation
Journal of Power Sources, Volume 154, Number 2, S. 286-393
- Lau01 Laurencelle F., Chahine R., Hamelin J., Agbossou K., Fournier M.
Characterization of a Ballard MK5-E Proton Exchange Membrane Fuel Cell
Stack
Fuel Cells 2001, No. 1
- Löf01 Löffler M., Natter H., Hempelmann R., Cudina B., Divisek J., Hinsberger
M., Wippermann K.
Electrochemical Deposition and Characterization of Nanocrystalline Catalyst
Particles in Membrane-Electrode-Assemblies for PEMFC
Proceedings of the 1st European PEFC Forum, 2001, ab S. 255
- Mos97 Mosig J.
Dreidimensionale mathematische Modellierung einer Brennstoffzelle mit
Protonen–Austausch–Membran (PEMFC)
Diss. RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3480, 1997
- Sui05 Sui P., Djilali N.
Analysis of Water Transport in Proton Exchange Membranes Using a
Phenomenological Model
Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2005, Vol. 2, S. 149-155

- Neu99 Neubrand W.
Modellbildung und Simulation von Elektromembranverfahren
Dissertation Universität Stuttgart 1999
- Yi99 Yi J.S., Nguyen, T.V.
Multicomponent Transport in Porous Electrodes of Proton Exchange
Membrane Fuel Cells Using Interdigitated Gas Distributors
Journal of the Electrochemical Society, 1999, Vol. 146, No. 1, S. 38-45.
- Pas04 Pasaogullari U., Wang C. Y.
Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel
Cells
Journal of The Electrochemical Society, 151 (3) A399-A406, 2004
- Pie99 ST-Pierre J., Wilkinson P., Knights S., Bos L.
Relationship between water management , contamination and lifetime
degradation in PEFC
Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 3, S. 99-106, 2000
- Rat05 Hartkopf, T.
Skript: Rationelle Energieverwendung
TU Darmstadt, Institut für Elektrische Energiesysteme, 2005
- San04 Sander K.
Potenziale und Perspektiven stationärer Brennstoffzellen
Dissertation, Universität Stuttgart, 2004
- Spr91 Springer, T. E.; Zawodzinski, T. A.; Gottesfeld, S.
Polymer Electrolyte Fuel Cell Model
Journal of the Electrochemical Society Vol. 138, No. 8, August 1991
- Ste92 Stephan K., Mayinger F.
Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, Band 2:
Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen.
Berlin: Springer-Verlag, 13. Auflage 1992
- Tho91 Thommen, J.
Allgemeine Betriebswirtschaftslehre: umfassende Einführung aus manage-
mentorientierter Sicht
Gabler Verlag GmbH, Wiesbaden 1991
- Vie03 Vielstich, W.: Lamm, A.; Gasteiger, H. A.
Handbook of Fuel Cells
Volume 3, John Wiley & Sons Ltd., 2003

- Wan01 Wang, Z.H.; Wang, C.J.; Chen, K.S.
Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells
Journal of Power Sources 94, 2001, S. 40-50
- Wan04 Wang C.
Fundamental Models for Fuel Cell Engineering
Chemical Reviews, 2004, Vol 104, No. 10, S. 4727-4766
- Wan06 Wang Y., Wang C.
Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes
Electrochimica Acta 51, 2006, S. 3924-3933
- Wie00 Wieser, C.
Untersuchung von Inhomogenitäten in der Polymerelektrolyt Brennstoffzelle
Dissertation, 2000
- Web04 Weber A., Newman J.
Transport in Polymer-Electrolyte Membranes
Journal of the Electrochemical Society 151 (2) S. 326-339, 2004
- Wil50 Wilke C.R.
Diffusional Properties of Multicomponent Gases
Chemical Engineering Progress, Vol. 46, No. 2, 1950, S. 95-104
- Wöh98 Wöhr, M.
Stationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymermembran-Brennstoffzelle
Dissertation, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart, 1998
- Wöh00 Wöhr, M.
Stationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymermembran-Brennstoffzelle
Fortschritt-Berichte VDI, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2000
- You02 You, L.; Liu, H.
A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells
International Journal of Heat and Mass Transfer 45, 2002, S. 2277-2287
- Spr93 T.E. Springer, M.S. Wilson und Gottesfeld
Modelling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells
Journal of The Electrochemical Society, 140 (12): S. 3513-3526, 1993
- Hyu05 Hyunchul Ju, Chao-Yang Wang, Simon Cleghorn, Uwe Beuscher
Nonisothermal Modeling of Polymer Electrolyte Fuel Cells
Journal of The Electrochemical Society, 152 (8), S. 1645-1653, 2005

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende unveröffentlichte Studien- und Diplomarbeiten am Fachgebiets Regenerative Energien betreut:

- Cos05 Da Costa F.
Erweiterung eines dynamischen PEM-Brennstoffzellenmodells für den Reformatbetrieb
Studienarbeit Nr. 3 S, TU Darmstadt, 2005
- Gir05 Giralt J.
Implementation of Water Evaporation and Condensation in the 3-Dimensional Fuel Cell Model and Validation with experimental Data
Diploma Thesis D 2, TU Darmstadt, 2005
- Hal06 Halbach P
Validierung eines eindimensionalen PEM - Brennstoffzellenmodells und Entwicklung geeigneter Regelstrategien
Studienarbeit Nr. 8 S, TU Darmstadt, 2006
- Kem02 Kemmerer M.
Integration von Stromspeichertechniken in brennstoffzellenbasierten Kraft-Wärme- Kopplungsenergiesystemen unter Beachtung technischer und wirtschaftlicher Aspekte
Diplomarbeit Nr. 593, TU Darmstadt, 2002
- Klu02 Klug E.
Modellierung eines Brennstoffzellen Blockheizkraftwerks und Entwurf einer Regelung für wärme- und stromgeführten Betrieb,
Diplomarbeit Nr. 595, TU Darmstadt, 2002
- Lin04 Linhart F.
Aufteilung des dynamischen PEM-Brennstoffzellenstackmodells in Einzelzellen und Untersuchung kritischer Betriebsbereiche
Studienarbeit Nr. 559, TU Darmstadt, 2004
- Str03 Strauch N.
Auslegung und Bau eines Brennstoffzellendemonstrations-modells von 250 Watt für einen Fahrrad Antrieb
Studienarbeit Nr. 546, TU Darmstadt, 2003
- Wol06 Wolf J.
Simulation und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von Brennstoffzellensystemen im Leistungsbereich bis 5 kW in der Kraftwärmekopplung
Diplomarbeit Nr. 16 D, TU Darmstadt, 2006

11 Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

A	Fläche	[m ²]
c_i	Konzentration der Komponente i	[mol/cm ³]
d	Dicke der Membran	[m]
D_{ij}	Diffusionskoeffizient für ein binäres Gasgemisch	[cm ² /s]
$D_{i\text{-mix}}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i für ein Gasgemisch mit beliebig vielen Komponenten	[cm ² /s]
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	[cm ² /s]
D_w	Diffusionskoeffizient von Wasser in Nafion	[cm ² /s]
E_A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
F	Faraday-Konstante = 96487	[As/mol]
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	[J/mol]
I	Strom	[A]
J	Stromdichte	[A/cm ²]
j_0	Austauschstromdichte	[A/cm ²]
k_p	Permeabilität	[cm ²]
M_i	Molare Masse der Komponente i	[kg/kmol]
N	Molzahl der Teilchen einer Gasmischung	[mol]
\dot{n}_i	Teilchenfluss der Komponente i	[mol/s]
P	Druck	[bar]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[bar]
R	Elektrischer Widerstand	[Ω]
R	Molare Gaskonstante = 8,314	[J/(mol K)]
ΔS	Molare Entropie	[J/(mol K)]
T	Temperatur	[K] oder [°C]
t_w	Transportzahl von Wasser	[-]
U	Spannung	[V]
V	Volumen	[m ³]
v_i	Diffusionsvolumen der Komponente i	[-]
y_i	Molanteil der Komponente i	[-]
α	Ladungsdurchtrittsfaktor	[-]
ε	Porosität	[-]
φ_{rel}	relative Feuchte	[-]
η_{drag}	Elektroosmotischer Mitführungskoeffizient	[-]
η_i	Dynamische Viskosität der Komponente i	[μPa s]
κ	Protonenleitfähigkeit der Membran	[1/(Ω cm)]

λ	Wassergehalt der Membran	[-]
μ_i	Chemisches Potential	[J/mol]
τ	Tortuosität	[-]

Indizes

A	Anode
GDL	Diffusionsschicht / Diffusionslage
GV	Gasverteiler
i	Komponente
j	Komponente
K	Kathode
Kat	Katalysatorschicht
ref	Referenz
Stack	Stack dt. Brennstoffzellenstapel
Ω	Ohmscher Anteil

Abkürzungen

AFC	Alkaline Fuel Cell
Bef	Befeuchtung
BHKW	Blockheizkraftwerk
BZ	Brennstoffzelle
CO ₂	Kohlendioxid
GDL/GDS	Gasdiffusionsschicht, Gasdiffusionslage
GV	Gasverteiler
Kat	Katalysatorschicht
Konv	konventionell
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEA	Membran-Elektroden-Einheit
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PEMBZ	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
PTFE	Polytetrafluorethylen
rel	relativ
SOFC	Solid Oxid Fuel Cell
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Lebenslauf

Name: Andreas Vath
Geburtsdatum: 10. Januar 1976
Geburtsort: Aschaffenburg

Schulbildung:
09/1982 - 07/1986 Grundschule, Leidersbach
09/1986 - 06/1995 Allgemeine Hochschulreife, Hermann Staudinger
Gymnasium, Erlenbach

Zivildienst:
07/1995 - 07/1996 Schule zur individuellen Lebensbewältigung, Elsenfeld,
Betreuung von körperlich und geistig behinderten Kindern

Studium:
10/1996 - 09/2001 Studium der Elektrotechnik und Informationstechnik an der
Technischen Universität Darmstadt
Vertiefungsrichtung Elektrische Energietechnik,
Abschluss: Diplom-Ingenieur

Berufsweg:
02/2002 - 10/2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt am
Institut für Elektrische Energiesysteme / Fachgebiet
Regenerative Energien Forschungsgebiet:
Modellentwicklung und Auslegung von Brennstoffzellen

11/2002 - 10/2003 Mitarbeiter am Deutschen Zentrum für Luft und Raumfahrt,
Stuttgart, Forschungsgebiet: Entwicklung portabler
Brennstoffzellensysteme

11/2003 - 07/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU Darmstadt am
Institut für Elektrische Energiesysteme / Fachgebiet
Regenerative Energien Forschungsgebiet:
Modellentwicklung und Auslegung von Brennstoffzellen

Seit 08/2008 Entwicklungsingenieur bei Bosch Rexroth AG
Vorausentwicklung für Erneuerbare Energien